

**UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS**

**DEPARTAMENTO ACADÉMICO DE MATEMÁTICA Y  
FÍSICA**

**Sulfuros naturales, estudio de sus estructuras y sus  
impurezas**

**TESIS**

Para optar el grado de Bachiller en Física

**AUTOR**

Luis Salazar De Paz

**ASESOR**

Pascual León Chíncha

Lima - Perú

1978

# Universidad Nacional Mayor de San Marcos

DEPARTAMENTO ACADEMICO DE MATEMATICA Y FISICA

UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS  
BIBLIOTECA CENTRAL



## SULFUROS NATURALES, ESTUDIO DE SUS ESTRUCTURAS Y SUS IMPUREZAS

TESIS PRESENTADA

PARA OPTAR EL GRADO DE BACHILLER  
EN FISICA

LUIS SALAZAR DE PAZ



LIMA - PERU

1978



D E D I C A T O R I A

A MIS PADRES,

HERMANOS y

LUISA



## A G R A D E C I M I E N T O

Deseo aprovechar la oportunidad para expresar mi agradecimiento a los amigos y colegas que me han ayudado directa o indirectamente en la elaboración de este estudio. Entre ellos a mi asesor Licenciado Pascual León Chíncha, al Doctor Jorge Bravo Cabrejos en la revisión y corrección, a la Señorita Elsa Urbina Vargas en las transcripciones de tablas.

Quiero hacer mención explícita de quien me ha ofrecido ideas y críticas, ha colaborado en la parte experimental y parte de la redacción, tal contribución ha sido muy importante. Al Ingeniero Atilio Mendoza Apolaya mi más profundo y eterno agradecimiento.

Por su colaboración constante en todas las etapas del trabajo, su motivación y empeño en la culminación de mi tesis, tal contribución, aunque invisible, ha sido de la mayor importancia. A mi querida Luisa Pacheco Vega.

Agradezco a la Universidad Nacional de Ingeniería por dejarme hacer uso de sus Laboratorios de Espectometría.

Agradezco a la Universidad Nacional Mayor de San Marcos por la formación profesional que me ha dado en el Departamento de Física y sus Laboratorios.

# SULFUROS NATURALES. ESTUDIO DE SUS ESTRUCTURAS Y SUS IMPURE

ZAS

## INTRODUCCION

### PARTE I

#### CAPITULO I.- GENERALIDADES

- 1.1. MINERAL.
- 1.2. MINERALOGIA DESCRIPTIVA: CLASIFICACION DE LOS MINERALES.
- 1.3. SULFUROS.
- 1.4. CLASIFICACION DE LOS SULFUROS.
- 1.5. VARIEDADES DE SULFUROS MAS COMUNES.
- 1.6. DIFRACTOMETRIA.

#### CAPITULO II.- DETERMINACION DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA

- 2.1. INTRODUCCION.
- 2.2. ETAPAS USUALES EN LA DETERMINACION DE ES TRUCTURA.
- 2.3. DETERMINACION DE SIMETRIA.
- 2.4. DETERMINACION DE LA CELDA UNIDAD.
- 2.5. DETERMINACION DE LA RED ESPACIAL Y DEL GRU PO ESPACIAL.
- 2.6. DETERMINACION DEL NUMERO DE ATOMOS DE UNA RED.
- 2.7. DETERMINACION DE LA POSICION DE LOS ATOMOS

#### CAPITULO III.- INTENSIDAD DE LAS REFLEXIONES DE RAYOS X

- 3.1. INTRODUCCION.
- 3.2. DISPERSION POR UN ELECTRON.
- 3.3. DISPERSION POR UN ATOMO.

3.4. DISPERSION POR UNA CELDA UNITARIA.

3.5. RELACION ENTRE LA FASE  $\phi$  Y LA POSICION A  
TOMICA.

3.6. FACTOR DE TEMPERATURA.

3.7. FACTOR DE LORENTZ-POLARIZACION

3.8. FACTOR DE MULTIPLICIDAD (H)

3.9. FACTOR DE ABSORCION  $A(\theta)$

CAPITULO IV.- TRATAMIENTO PRELIMINAR A LAS MEDICIONES

4.1. PREPARACION DE LA MUESTRA.

4.2. INTERPRETACION DE DIFRACTOGRAMA.

4.3. METODO DE INDIZADO: CRISTALES CUBICOS.

4.4. METODO DE INDIZADO: CRISTALES TETRADONALES

PARTE II

EXPERIMENTAL

CAPITULO V.- RESULTADOS EXPERIMENTALES POR DIFRACTOMETRIA

5.1. INTRODUCCION

5.2. GALENA

5.3. PIRITA

5.4. BLENDAS

5.5. CALCOPIRITA

CAPITULO VI.- RESULTADOS EXPERIMENTALES POR ESPECTROGRAFIA

CAPITULO VII.- INTERPRETACION DE RESULTADOS EXPERIMENTALES Y  
CONCLUSIONES

APENDICE

BIBLIOGRAFIA



## I N T R O D U C C I O N

¿Hasta donde se pueden tener soluciones originales en un mundo creciente interdependiente?

En el presente trabajo se estudia algunos sulfuros: - Galena, Pirita, Blenda y Calcopirita - provenientes de las regiones norte, centro y sur del Perú.

El objetivo de este estudio es la identificación de estos minerales y la obtención de información sobre la estructura cristalina e impurezas contenidos en cada compuesto. Para tal fin se hace análisis difractométrico de Rayos X en los Laboratorios del Departamento Académico de Física de la U.N.M.S.M., utilizándose un equipo General Electric RX-6; así como análisis espectrográfico en el Laboratorio de Espectrometría de la UNI, utilizando un espectrógrafo de emisión atómica Jerrell-Ash.

La importancia de los sulfuros procedentes de yacimientos Peruanos radica en su variedad y abundancia, razón por la cual es interesante su estudio. La difractometría de Rayos X y la espectrografía son dos herramientas poderosas que nos permite obtener información sobre sus propiedades estructurales e impurezas.

Este trabajo es indispensable para poder llevar a cabo cualquier otro estudio sea de carácter básico o aplicativo y que involucre estos minerales.

El presente trabajo consta de dos partes, una teórica y otra experimental. La primera se desarrolla en cuatro Capítulos.

El Capítulo I, trata sobre generalidades acerca de los sulfuros y la difracción de Rayos X.

En el Capítulo II, se trata la determinación de la estructura cristalina a partir de las líneas del difractograma.

En el Capítulo III, se estudia la intensidad de las reflexiones de Rayos X y los factores que intervienen en su cálculo.

En el Capítulo IV, se presenta la metodología seguida en el tratamiento preliminar a las mediciones. Se menciona el método utilizado en la preparación de las muestras y en la interpretación de los difractogramas. Además, se presenta el método de indizado para cristales cúbicos y tetragonales.

La segunda parte consta de tres Capítulos.

El Capítulo V, contiene resultados experimentales por difracción para los sulfuros.

El Capítulo VI, contiene los resultados del análisis químico de los sulfuros estudiados mediante la técnica de espectrografía por emisión atómica. Finalmente, conclusiones.

En el Capítulo VII, se hace una interpretación de los resultados experimentales obtenidos.

Se ha dicho que "un autor nunca concluye su libro, si no que, simplemente, lo abandona". He podido apreciar vivamente la verdad de este aserto. Se que muchas cosas podrían haber sido mejor escritas y explicadas con mayor claridad, aún así guardo la escondida esperanza de que este modesto trabajo pueda ser útil a pesar de sus limitaciones.



## CAPITULO I

### GENERALIDADES

1.1. MINERAL.- Un mineral puede ser definido como un elemento o compuesto químico formado mediante un proceso inorgánico natural. Los minerales con pocas excepciones, poseen su distribución interna ordenada. Característica del estado sólido.

### 1.2. MINERALOGIA DESCRIPTIVA. CLASIFICACION MINEROLOGICA

Existen varias maneras de clasificar los minerales. La universalmente aceptada es la basada en su composición química. Las principales divisiones de la clasificación, son: (Palache, 1952; Struma, 1966; Hurlbut Jr. 1974).

- |                        |                 |
|------------------------|-----------------|
| 1.- Elementos nativos  | 6.- Carbonatos  |
| 2.- Sulfuros           | 7.- Nitratos    |
| 3.- Sulfosales         | 8.- Boratos     |
| 4.- Oxidos             | 9.- Fosfatos    |
| a) Simples y múltiples | 10.- Sulfatos   |
| b) Hidróxidos          | 11.- Tungstatos |
| 5.- Haluros            | 12.- Silicatos  |

1.2.1. Debido a que los elementos nativos son importantes en la formación de los sulfuros es necesario considerar la siguiente clasificación:

## ELEMENTOS NATIVOS

### 1.- METALES

#### a) Grupo del oro

Oro	Au
Plata	Ag
Cobre	Cu
Plomo	Pb

#### c) Grupo del hierro

Hierro	Fe
Ferroniquel	

#### b) Grupo del Platino

Platino	Pt
Paladio	Pd
Iridio	Ir
Osmio	Os

#### d) Además

Mercurio	Hg
Tantalo	Ta
Estaño	Sn
Zinc	Zn

### 2.- SEMI-METALES

Arsénico	As
Antimonio	Sb
Bismuto	Bi
Selenio	Se
Teluro	Te

### 3.- NO METALES

Azufre	S
Diamante	C
Grafito	C

1.3. SULFUROS.- Son aquellos minerales en los que el metal o el semimetal están combinados directamente al azufre. Si están



presentes tanto el metal como el semimetal, este ocupa el lugar del azufre en la estructura y así actúa como un elemento electronegativo.

Los sulfuros pueden ser divididos en reducidos grupos estructurales pero no es posible hacer grandes generalizaciones respecto a su estructura.

Muchos de los sulfuros tienen enlaces iónicos, otros que poseen la mayoría de las propiedades de los metales, tienen estructura similar a la del diamante y como este tienen enlace covalente.

#### FORMULA GENERAL

La fórmula general de los sulfuros es:



donde A representa los elementos metálicos

X representa los elementos no metálicos

- en este caso el azufre -

m, n son las valencias

El orden de enumeración de los distintos minerales es de la proporción decreciente A:X

El número total de los elementos que dan compuestos con el azufre en una u otra forma llega a 40. Los principales son: H, V, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, (Ga), Ge, As, Mo, Ru, (Rh), (Pd), Ag, Cd, (In), Sn, Sb, (Re), (Os), (Ir), Pt, Hg, Tl, Pb y Bi. Entre paréntesis figuran los elementos que no dan compuestos sulfurosos independientes, sino que se encuentran nadanas que como mezcla isomorfas.

El peso total de los sulfuros, según cálculos aproximados de V. Vernadski (Betejtin, 1977, P.192) llega, como máximo al 0.15% (del peso de la corteza terrestre), con la particularidad de que entre los metales integrantes de dichos compuestos corresponde el papel principal al Fe. Los sulfuros de todos los demás elementos, sin contar el hidrógeno sulfurado, no llega a constituir más del 0.001% del peso de la corteza terrestre. Forman compuestos típicos con el azufre los siguientes elementos: Zn, Pb, Cu, Ag, Sb, Bi, Ni, Co, Mo y Hg.

PARTICULARIDADES QUIMICAS DE LOS COMPUESTOS..- Examinando la tabla periódica de Mendeleiev se observa que los compuestos del azufre son propios de los elementos situados casi exclusivamente en la parte derecha de la tabla sobre todo de los metales de las llamadas series complementarias del sistema periódico. La afinidad del azufre para con los metales pesados se manifiesta en el hecho de que forma con ellos compuestos casi insolubles en el agua. En oposición a ellos, compuestos análogos con los metales ligeros (Na, K, Mg, Ca, etc) solo se conocen en estado de disolución en el agua. En los compuestos complejos del azufre, estos sulfuros simples forman sulfuros dobles y unos compuestos que desde el punto de vista químico deben incluirse en la clase especial de las sulfosales. Además son comunes los compuestos del tipo  $AX_2$ -disulfuros, que V. Vernadski incluye entre los derivados de  $H_2S_2$ .



PARTICULARIDADES DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA Y PROPIEDADES

FISICAS.- Según muestran los datos de las investigaciones - Roentgenométricos, los sulfuros y los compuestos similares de ben incluirse entre los compuestos iónicos.

El fenómeno de polarización da lugar a que en las estruc turas cristalinas se produzca una agrupación considerable de los electrones de los iones vecinos de carga opuesta, según lo atestigua el brillo metálico pronunciado en la mayoría de los sulfuros. Ello explica fácilmente la conductibilidad eléctrica de la mayoría de los compuestos del azufre. Así se explica también la escasez de átomos de metales, en compa rá ra ción con los de los no metales (por ejemplo la pirrotita -  $Fe_{1-x}S$ ) y otros factores.

1.4. CLASIFICACION DE LOS SULFUROS.- Esta clasificado en dos cla ses:

Primera Clase.- Sulfuros Simples y compuestos similares.

- 1.- Grupo de la calcocita (calcocita, argentita)
- 2.- Grupo de la galena (galena).
- 3.- Grupo de la esfalerita o blenda (blenda, wurtzita, greenockita, cinabrio).
- 4.- Grupo de la pirrotina (pirrotita, niquelita, millerita, pentlandita).
- 5.- Grupo de la calcopirita (calcopirita, estannita, borrita, cubanita).
- 6.- Grupo de la covelita (covelita).
- 7.- Grupo del Oropimente (oropimente, rejalgar).

- 8.- Grupo de la antimonita (estibina), (antimonita, bismutina, tetradimita).
- 9.- Grupo del Molibdenita (molibdenita).
- 10.- Grupo del pirita (pirita, marcasita, esperrilita, cobaltita, gersdorffita, löllingita, mispiquel)
- 11.- Grupo de la escuterrudita (escuterrudita, esmaltita, cloantita).

Segunda Clase.- Sulfosales

1.5. SULFUROS MAS COMUNES

Argentita	AgS	Cinabro	HgS
Calcosina	Cu <sub>2</sub> S	Rejalgar	AsS
Bornita	Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub>	Oropimente	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
Galena	PbS	Estibina	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
Blenda	ZnS	Bismutina	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
Calcopirita	CuFeS <sub>2</sub>	Pirita	FeS <sub>2</sub>
Estannina	Cu <sub>2</sub> FeSn	Cobaltina	(Co,Fe)SAs
Greenockita	CdS	Marcasita	FeS <sub>2</sub>
Pirrotina	Fe <sub>1-x</sub> S	Arsenopirita	FeSAs
Niquelina	NiAs	Molibdenita	MoS <sub>2</sub>
Pentlandita	(Fe,Ni)S	Calaverita	AuTe <sub>2</sub>
Covelina	CuS	Silvanita	(Au,Ag)Te <sub>2</sub>
Millerita	NiS	Skutterudita	(Co,Ni,Fe)As <sub>3</sub>

- 1.6. DIFRACTOMETRO DE RAYOS X.- En los últimos tiempos el uso del difractómetro se ha ido incrementando debido a su versatili

dad. Este equipo utiliza radiación monocromática y una muestra finamente pulverizada. El instrumento está diseñado de tal manera que el porta, cuando se sitúa en posición, gira sobre un brazo hasta registrar los Rayos X reflejados.

Cuando el instrumento se sitúa en posición cero el haz de Rayos X es paralelo al porta y pasa directamente al tubo contador. El porta y el tubo contador se mueven mediante engranajes distintos, de forma tal que, mientras el porta gira un ángulo  $\theta$ , el tubo contador gira  $2\theta$ . El propósito de este montaje es mantener una relación tal entre la fuente de Rayos X, muestra y tubo contador que no sea posible al porta cortar ninguna reflexión. Aquí como en el método de polvo, todas las reflexiones posibles ocurren al mismo tiempo. Pero en vez de registrarlas todas al mismo tiempo en una película, el tubo contador las recibe separadamente. Al operar, la muestra, el tubo contador y el papel del registrador automático entran en movimiento simultáneamente. Si un plano atómico tiene un espaciado  $d$  que refleja con  $\theta = 25.05^\circ$  (como el caso de nuestra pirita), no se evidenciará esta reflexión hasta que el tubo contador ha girado  $2\theta$ , o sea  $50.1^\circ$ . En este momento el rayo reflejado entra en el tubo contador y lo hace conductor. El impulso así generado se amplifica y mueve la pluma del registrador automático. El ángulo  $2\theta$  en el cual se ha producido la reflexión puede leerse directamente de la posición del pico en el papel. La altura de los picos son proporcionales a las intensidades de las reflexiones que lo causaron. Los espaciados  $d$  de los planos atómicos pueden ser determinados mediante la ecuación  $n\lambda = 2d \sin \theta$ .

Al igual que en el método de polvos las reflexiones se consideran de primer orden.

- Con ayuda de la Ley de Bragg o de Laue pueden analizarse las posiciones de los haces difractados que den origen al diagrama de R-X, deduciendo el tamaño, forma y orientación de la célula unidad.

- Para determinar la forma en que los átomos están distribuidos dentro de ésta es preciso recurrir a:

i) Medidas de las intensidades de los haces difractados.

ii) y al empleo del factor de estructura.

FACTOR DE ESTRUCTURA.- Relaciona la posición de cada átomo con las intensidades de todas las reflexiones.

OBSERVACION.- En las aplicaciones reales de los R-X a la determinación de estructura de los cristales es necesario introducir algunas correcciones en las intensidades deducidas directamente de la película (Barret, 1957).

## CAPITULO II

### DETERMINACION DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA

2.1. INTRODUCCION. - Los principios básicos para la determinación de la estructura cristalina se inicia estudiando la dirección e intensidad de los haces difractados en un cristal. Puede decirse que la estructura cristalina de una sustancia determina el difractograma de tal sustancia. Veamoslo esquemáticamente.

Estructura Cristalina	Difractograma
Celda Unidad	Posición de las líneas
Posición de átomos	Intensidad de las líneas

El procedimiento adaptado para la determinación de estructura es esencialmente de prueba y error. Se asume un modelo de estructura, se calcula el del difractograma y se compara con el observado. Si ambos concuerdan la estructura asumida es correcta, en caso contrario se repite el proceso tantas veces como sea necesario para llegar a la solución.

### 2.2. ETAPAS USUALES EN LA DETERMINACION DE LA ESTRUCTURA DE UN CRISTAL

- 1.- Determinación de la clase de simetría (simetría macroscópica).
- 2.- Determinación del tamaño de la celda unidad.

- 3.- Determinación de la red espacial.
- 4.- Cálculo del número de átomos o moléculas que hay en la celda unidad.
- 5.- Determinación de la red espacial.
- 6.- Tabulación de todas las ordenaciones atómicas posibles y elección de la correcta; cálculo de los parámetros correspondientes a ella que fijan la posición exacta de los átomos dentro de la celda.

Las cinco primeras etapas pueden generalmente llevarse a cabo si se dispone de muestras adecuadas, pero tratándose de cristales muy complejos es a veces imposible completar la determinación de la estructura.

2.3. DETERMINACION DE LA SIMETRIA.- La simetría macroscópica puede deducirse de la disposición de las caras externas de un cristal. Los ángulos entre caras bien formadas originadas por crecimiento o entre las caras de crucero se miden con goniómetros ópticos, siendo conveniente representar los datos en proyección estereográfica para reconocer más fácilmente la presencia de los ejes y planos de simetría. En líneas generales los métodos de Rayos X no permiten comprobar la existencia o no de un centro de simetría (Barret 1957).

2.4. DETERMINACION DE LA CELDA UNIDAD.- Se han adoptado algunas reglas convencionales para la elección de la celda unidad y para su designación. Es costumbre de los cristalógrafos elegir los tres ejes más cortos que pueden dar una célula unidad con la misma simetría del cristal. Una comprobación de





que se ha elegido bien la celda unidad es cuando las dimensiones de cada arista son menores que las diagonales de todas las caras que pasan por ella.

**2.5. DETERMINACION DE LA RED ESPACIAL Y DEL GRUPO ESPACIAL.** - Siempre que la celda unidad no es simple, faltan ciertas reflexiones. De la ecuación del factor de estructura se puede obtener las siguientes reglas:

I, redes centradas: Faltan las reflexiones para las que  $h + k + l$  es impar.

F, redes de cara : Faltan las reflexiones para las cuales centrada  $h, k, l$  son unos pares y otros, impares.

Redes de base :  
centrada

Cara centrada A: Faltan las reflexiones para las que  $k+l$  es impar.

Cara centrada B: Faltan las reflexiones para las que  $h+l$  es impar.

Cara centrada C: Faltan las reflexiones para las que  $h+k$  es impar.

P, redes espaciales simples (primitivas): No faltan sistemáticamente ninguna de las reflexiones.

Para determinar el grupo espacial, o los varios a que pertenece el cristal, después de asignar índices a las reflexiones observadas, se tabula tomando nota las que faltan y luego se selecciona en las tablas los grupos espaciales - que presentan extinciones características análogas. Se debe

tener en cuenta que la elección de los ejes a, b y c deben ser iguales al de las tablas para no confundirse.

2.6. DETERMINACION DEL NUMERO DE ATOMOS DE UNA RED.- Una vez hallada la forma y tamaño de la celda unidad se halla el número de átomos o moléculas en esta, para luego hallar sus posiciones. El número de átomos por celda unidad (Z) se determina a partir de la densidad ( $\rho$ ) de la sustancia, el peso conocida de la molécula ( $P_a$ ) y del volumen de la celda (V)

$$Z = \frac{\rho V N_0}{P_a} \quad \text{donde } N_0 \text{ es el número de Avogadro}$$

2.7. DETERMINACION DE LA POSICION DE LOS ATOMOS.- Las intensidades están determinadas por la posición de los átomos, se debe hacer uso de las intensidades relativas observadas de los haces difractados. Un método es el de prueba y error. Se consideran las dos ecuaciones básicas:

$$I = \frac{1}{F^2} H \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right)$$

donde H es el factor de multiplicidad y lo que está en paréntesis es el factor de Lorentz-polarización

$$F = \sum f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)}$$

que nos dan las intensidades relativas y el factor de estructura para las reflexiones hkl en términos de las posiciones uvw de los átomos (Cullity, 1959).

El conocimiento de los tamaños atómicos, y iónicos de las agrupaciones habituales de átomos -y la coordinación y factores que la determinan- puede ayudar al cristalógrafo para juzgar sobre la posibilidad de una determinada ordenación atómica (Bunn, 1945).

## CAPITULO III

### INTENSIDAD DE LAS REFLEXIONES DE RAYOS X

3.1. INTRODUCCION.- El problema de determinar la estructura de un cristal es complejo por las diferentes variables que intervienen teniendo que proceder etapa por etapa. Se debe analizar las intensidades de las reflexiones observadas, calculando primero las intensidades verdaderas del difractograma y relacionarla luego con la distribución de átomos en la celda unidad. En este análisis intervienen varios factores: el poder dispersor de los electrones aislados, el de los grupos de electrones aislados, el de los grupos de electrones de los átomos, el de los átomos de la celda unidad, el de los cristales a diferentes temperaturas y el de los cristales montados en diferentes cámaras de Rayos X, que exigen sus propios factores individuales de corrección.

3.2. DISPERSION POR UN ELECTRON.- Tratándose de un haz no polarizado la ecuación de Thompson da la intensidad absoluta ( en  $\text{erg/cm}^2/\text{seg}$ ) del haz difundido en términos de la intensidad absoluta del haz incidente- a una distancia  $r$  del electrón-

$$I_e = \frac{I_o e^4}{r^2 m^2 c^4} \frac{(1 + \cos^2 2\theta)}{2}$$

donde:

$c$  es la velocidad de la luz

$\theta$  es el ángulo de Bragg

$e, m$  son la carga y la masa del electrón

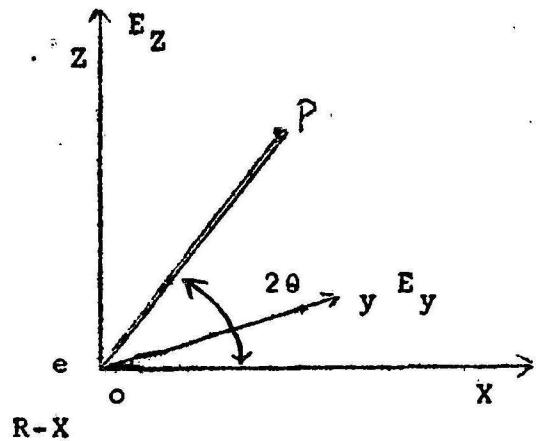


Fig. 1 Coordenadas del Rayo difundido.

3.3. DISPERSION POR UN ATOMO.- Cuando un haz de Rayos X encuentra un átomo la onda dispersada será la suma de las ondas dispersadas por cada uno de los electrones.

$$I_a = \frac{I_o(Ze)^4}{r^2(Zm)^2c^4} \frac{(1 + \cos^2 2\theta)}{2} = Z^2 I_e$$

La eficiencia de la dispersión de un átomo en una dirección dada se define como una relación de amplitudes, denominado "factor de dispersión atómica" ( $f$ ).

$$f^2 = \frac{I_a}{I_e}$$

$f = \frac{\text{Amplitud de la onda dispersada por un átomo}}{\text{Amplitud de la onda dispersada por un electrón}}$



Se deduce que:

Si  $2\theta = 0 \implies f = Z$  (Porque los electrones estan en fase)

Si  $2\theta$  disminuye  $\implies f$  disminuye (Porque las ondas, procedentes de los distintos electrones deben atravesar caminos progresivamente más diferentes). (Barret, 1957).

3.4. DISPERSION POR UNA CELDA UNITARIA. - Consideremos ahora la intensidad del haz difractado por una celda unidad, resultante de la cooperación de las ondas dispersadas coherentes que proceden de cada átomo de la celda. Para calcular la intensidad del haz difractado es necesario sumar ondas sinusoidales de diferente amplitud y fase, pero de la misma longitud, y determinar la amplitud de la onda resultante. Esta suma se extiende a todos los átomos de la celda unitaria.

$$1/F^2 = \left( \sum_i f_i \cos \varphi_i \right)^2 + \left( \sum_i f_i \sin \varphi_i \right)^2$$

Puesto que  $f_i$  es la relación de la amplitud de la dispersión por el átomo  $i$  a la difundida en las mismas condiciones por un electrón, la intensidad resultante es proporcional a  $I_e / F^2$ . La cantidad  $F$  es en general un número complejo y se llama "Factor de Estructura" y es la relación de la amplitud de la onda dispersada en una dirección dada por todos los átomos de una celda unitaria a la dispersada por un solo electrón en las mismas condiciones.

3.5. RELACION ENTRE LA FASE  $\varphi$  Y LA POSICION ATOMICA.- Para encontrar el valor de la fase  $\varphi$  en la ecuación del factor de estructura, bastará encontrar una fórmula para un átomo situado en la posición  $uvw$  de la celda unidad y para la reflexión  $hkl$ .

De la fórmula de la distancia interplanar

$$d = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

y

$$P = \frac{a_0 (hu + kv + lw)}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{Cúbico})$$

que describe la distancia de un átomo situado en el punto  $uvw$  de la celda unidad da un juego de planos  $(hkl)$  con la diferencia de fase de la onda procedente de este átomo, se deduce:

$$\varphi = \frac{2 \pi P}{d} = 2 \pi (hu + kv + lw)$$

sustituyendo esta en la relación del factor de estructura

$$|F|^2 = \left[ \sum_i f_i \cos 2\pi (hu_i + kv_i + lw_i) \right]^2 + \left[ \sum_i f_i \sin 2\pi (hu_i + kv_i + lw_i) \right]^2$$



La suma se extiende a todos los átomos de la celda unidad. Esta ecuación es válida para cualquier sistema cristalino.

3.6. FACTOR DE TEMPERATURA.— Cuando se hace el análisis del factor de difusión atómica se supone los átomos de la red en reposo. Realmente los átomos vibran térmicamente alrededor de su posición media. En la práctica lo conveniente es admitir que el desplazamiento medio es el mismo para todos los átomos y todas las direcciones cristalinas. Entonces podemos escribir.

$$|F|^2 = |F_0|^2 e^{-2M} = e^{-2M} \left\{ \left[ \sum f_0 \cos 2\pi (hu + kv + lw) \right]^2 + \left[ \sum f_0 \sin 2\pi (hu + kv + lw) \right]^2 \right\}$$

El efecto de temperatura así como de la absorción depende del ángulo en modo opuesto y como primera aproximación se cancelan entre ellas. Por lo tanto pueden ignorarse confiadamente. Esto es una circunstancia afortunada, ya que ambos efectos son difíciles de calcular exactamente. (Barret, 1957)

3.7. FACTOR DE LORENTZ-POLARIZACION (L-P).— La intensidad de la raya de difracción depende del producto  $1/(\sin 2\theta \sin \theta)$ , que puede escribirse  $1/(2 \sin^2 \theta \cos \theta)$  llamado Factor de Lorentz. Esto a su vez se combina con el factor de polarización  $P = (1 + \cos^2 2\theta)/2$  para dar el factor de polarización combinado al de Lorentz, el cual se da, omitiendo la constante  $1/8$ :

$$L-P = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$$



El efecto total de este factor geométrico es el de disminuir la intensidad de las reflexiones a ángulos intermedios comparados con aquellos de las direcciones en transmisión o retrorreflexión (Buerger, 1939; Barret, 1957).

3.8. FACTOR DE MULTIPLICIDAD (H).- El factor de multiplicidad está determinado por la simetría cristalina y para el método de polvos se encuentra tabulado en muchos libros de cristalografía.

El factor de multiplicidad se puede definir como el número de planos diferentes de una forma, que tienen el mismo espaciado (Barret, 1957; Cullity, 1959).

3.9. FACTOR DE ABSORCIÓN  $A(\theta)$ .- El camino recorrido por el haz dentro de la muestra cristalina varía con el ángulo de reflexión y da lugar a una disminución de la intensidad que varía con  $\theta$  y con la forma de la muestra. El factor de absorción, que se introduce, en las fórmulas de la intensidad para corregir este efecto, es uno de los que varían muy lentamente y no tienen influencia en las intensidades relativas de las reflexiones próximas. Lo han despreciado la mayoría de los investigadores. (Barret, 1957; Brindley, 1945).

## CAPITULO IV

### 4. TRATAMIENTO PRELIMINAR DE LAS MEDICIONES

4.1. PREPARACION DE LA MUESTRA.- La preparación de la muestra debe asegurar una orientación al azar de las partículas individuales de polvo si las intensidades relativas observadas de las líneas de difracción van a tener un significado en términos de la estructura cristalina. En este método la muestra se pulveriza tan finamente como sea posible, puede asociarse con un material amorfo tal como el colodión flexible, el vidrio, o el cuarzo.

4.2. INTERPRETACION DE DIFRACTOGRAMAS.- Una muestra en polvo o un material policristalino posee partículas cristalinas con todas las orientaciones posibles. Al hacer incidir un haz de Rayos X, ésta difracta en todas direcciones formando ángulo  $2\theta$  con el haz incidente siendo  $\theta$  los ángulos de Bragg de las reflexiones posibles. Cada orden de reflexión de cada juego de planos forma un cono concéntrico con el haz primario y semiángulo con el vértice  $2\theta$  originando un pico en el difractograma. Midiendo las posiciones de los picos pueden calcularse los ángulos  $\theta$  correspondiente a todos los planos reflectores.

A continuación se da los métodos analíticos para el indizado de cristales cúbicos y tetragonales, que son las estructuras estudiadas en este trabajo. Puede, indizarse los cristales también utilizando métodos gráficos; este trabajo lo he dejado de lado por dar un gran margen de imprecisión en mis análisis.

#### 4.3. METODO DE INDIZADO: (CRISTALES CUBICOS Y CALCULO DEL PARAMETRO DE RED).

La distancia  $d_{hkl}$ , existente entre los planos reticulares adyacentes en las redes espaciales simples, se expresa para el sistema cúbico por la fórmula:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

Elevando al cuadrado ambos miembros de la Ley de Bragg y despejando el  $\text{sen}^2 \theta$

$$\text{sen}^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4d^2}$$

Combinando esta con la primera ecuación

$$\text{sen}^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} = A [h^2 + k^2 + l^2] \quad (1)$$

donde:  $A = \frac{\lambda^2}{4a^2}$  es una constante para cualquier difractograma (o fotograma) y  $[h^2 + k^2 + l^2]$  es siempre un número entero.

Como del difractograma se obtiene los ángulos de Bragg  $\theta$ , para indizar una sustancia cúbica debemos encontrar un conjunto de números enteros de  $h^2 + k^2 + l^2$  que al dividirlos entre los  $\text{sen}^2 \theta$  den una constante.

El parámetro lo hallamos despejando de la ecuación:

$$A = \frac{\lambda^2}{4a^2} \quad a = \frac{\lambda}{\sqrt{4A}}$$

#### 4.4. METODO ANALITICO DE INDIZADO. (CRISTALES TETRAGONALES Y CALCULO DEL PARAMETRO DE RED).

La distancia  $d_{hkl}$ , existente entre los planos reticulares adyacentes en el sistema tetragonal se expresa por la relación

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

procediendo en forma análoga como en el sistema cúbico elevamos al cuadrado ambos miembros de la ley de Bragg y despejamos  $d^2$

$$d^2 = \frac{\lambda^2}{4 \sin^2 \theta}$$

combinando estas dos ecuaciones

$$\frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

$$\text{despejando el } \sin^2 \theta \quad \sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2) + \frac{\lambda^2}{4c^2} l^2$$

$$\sin^2 \theta = A(h^2 + k^2) + C l^2 \quad (2)$$

donde:

$$A = \frac{\lambda^2}{4a^2} \text{ y } C = \frac{\lambda^2}{4c^2} \text{ son constantes para cualquier difractograma (o fotograma).}$$

Determinando el valor de estas constantes, pueden determinarse luego los parámetros

a y c de la celda que nos permiten el indizado de las líneas.

Para encontrar el valor de A se trabaja con los índices hko donde  $l = 0$ ; la ecuación (2) se reduce a  $\text{sen}^2 \theta = A(h^2 + k^2)$  donde  $(h^2 + k^2) = 1, 2, 4, 5, 8, \dots$  (  $\mathcal{L}$  ).

Por esta razón las líneas hko deben tener valores de  $\text{sen}^2 \theta$  en relación a los valores de (  $\mathcal{L}$  ). Luego A será un número que tiene como valor  $1, 1/2, 1/4, 1/8, 1/16$ , etc veces el valor de  $\text{sen}^2 \theta$  de estas líneas.

Para encontrar el valor de C se trabaja con las demás líneas. De la ecuación (2) se despeja  $C l^2$ .

$$\text{sen}^2 \theta - A(h^2 + k^2) = C l^2$$

la diferencia representada por el primer miembro de esta ecuación se fija para diversos valores de h y k y se hace un intento de encontrar un juego de valores  $C l^2$  que deben estar en la relación 1, 4, 9, 16, 25, 36, 49, etc, luego de encon-  
trados estos valores se calcula c.

Los parámetros de red lo hallamos despejando las ecuaciones

$$A = \frac{\lambda^2}{4a^2} \longrightarrow a = \frac{\lambda}{\sqrt{4A}}$$

$$C = \frac{\lambda^2}{4c^2} \longrightarrow c = \frac{\lambda}{\sqrt{4C}}$$

## PARTE II EXPERIMENTAL

### CAPITULO V

#### RESULTADOS EXPERIMENTALES DIFRACTOMETRICOS

5.1. INTRODUCCION. - En el presente trabajo se hace el análisis - por difracción de Rayos X de los siguientes sulfuros:

Galena; procedente de Cajamarca (Gal-1)

Galena; procedente de Arequipa (Gal-2)

Pirita; procedente de Ancash (Pir-1)

Pirita; procedente de Ancash (Pir-2)

Blenda; procedente de Cajamarca (Ble-1)

Blenda; procedente de Ancash (Ble-2)

Calcopirita, procedente de Mina Rio Seco (Cal-1)

Se determina la distancia interplanar, los planos de reflexión, los parámetros de red, los factores de dispersión atómica, los factores de estructura, de multiplicidad y Lorentz-polarización, las intensidades tanto observada experimentalmente como calculada teóricamente y los números de átomos por celda unidad.

Se ha utilizado el equipo de difracción de Rayos X marca General Electric RX-6 del Departamento Académico de Física de la U.N.M.S.M.

La estructura, los cristales estudiados aquí son cúbicos simple, cúbico de cara centrada, cúbico tipo diamante y tetragonal.

5.2. INTERPRETACION DE TABLAS .- Los resultados obtenidos del difractograma de las muestras de polvo cristalino se hallan en

las siguientes tablas.

Para todas las muestras las columnas tienen la siguiente interpretación.

Columna 1.- Número de líneas en forma ascendente de 20.

Columna 2.-  $2\theta$ , es el ángulo medido directamente de la posición de los picos en el difractograma.

Columna 3.-  $d$ ; distancia interplanar obtenida de la ley de Bragg  $2 d \sin\theta = \lambda$ ; conocido la radiación que es la línea  $K_{\alpha_1}$  del cromo ( $\lambda = 2.28962 \text{ \AA}$ ) y conocido el ángulo de Bragg.

Columna 4.- Índices de Miller  $hkl$  obtenidos por los métodos analíticos de indizado.

Columna 5.- Valores de  $A = \lambda^2/4a^2$  que es una constante para el sistema cúbico. Cuando se trata de un sistema tetragonal se adiciona una columna 5.b donde se coloca  $C = \lambda^2/4 c^2$  que es también una constante.

Columna 6.-  $a$ , parámetro de red para el sistema cúbico. Cuando se trata de un sistema tetragonal se adiciona la columna 6.b donde se coloca el parámetro de red  $c$ .

Columna 7.-  $I_r$  (Obs.), valores de intensidades relativas observadas directamente del difractograma.

Columna 8.- Valores de la dispersión atómica del azufre obtenidos de la gráfica N° 1.

Columna 9 (a,b).- Valores de la dispersión atómica de los elementos que acompañan al azufre en el sulfuro; obtenidas en las gráficas 5.2, 5.3, 5.4 y 5.5.

Columna 10.-  $/F^2$ , valores del cuadrado del factor de estructura.

Columna 11.- H, valores del factor de multiplicidad.

Columna 12.- L-P, valores del factor de Lorentz-Polarización

Columna 13.- Valores de la intensidad relativa calculada - teóricamente (normalizada).

Columna 14.-  $d_{ASTM}$ , distancia interplanar obtenidas de las tablas Internacionales ASTM.

Columna 15.-  $I_{ASTM}$ , valores de las intensidades relativas ch tenidas de las tablas Internacionales ASTM.

5.2.b.- Deducción del factor de estructura.

5.3.- Construcción de la gráfica  $\sin\theta/\lambda$  Versus S, Pb, Zn, Fe y Cu.

5.4.- Determinación del número de átomos por celda unidad  
Tabla 5.7.



T A B L A 15.1

[illegible]





## ESTRUCTURA DE LA GALENA PbS

La Galena es un cristal cúbica de cara centrada.

Estructura tipo ClNa con 4Pb en lugar de Na y 4 S en lugar de Cl, ubicado de la siguiente manera: (según cristal structures Vol.2, Wychoff, 1957).

$$\text{Pb} \quad 000, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$$

$$\text{S} \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 00, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, 00$$

Reemplazando las posiciones de los átomos Pb y S en la fórmula del factor de estructura y tomando en cuenta los respectivos factores de difusión atómica se llega a:

$$F_{hkl} = \left[ 1 + e^{i\pi(h+k)} + e^{i\pi(h+l)} + e^{i\pi(k+l)} \right] \left[ f_{\text{Pb}} + f_{\text{S}} e^{i\pi(h+k+l)} \right]$$

como h, k y l son no mezclado entonces las tres sumas (h+k), (h+l) y (k+l) dan enteros pares y cada término del primer factor de  $F_{hkl}$  toma el valor de cero. Esto confirma que la PbS es de red cara centrada y que para índices no mezclados:

$$F_{hkl} = 4 \left[ f_{\text{Pb}} + f_{\text{S}} e^{i\pi(h+k+l)} \right]$$

dónde:

$$F_{hkl}^2 = 16(f_{\text{Pb}} + f_{\text{S}})^2 \text{ cuando } (h+k+l) \text{ es par}$$

$$F_{hkl}^2 = 16(f_{\text{Pb}} - f_{\text{S}})^2 \text{ cuando } (h+k+l) \text{ es impar}$$



## ESTRUCTURA DE LA PIRITA $\text{FeS}_2$

Este cristal tiene una red cúbica con cuatro átomos de Fe y cuatro de  $\text{S}_2$  por celda unidad, ubicados de la manera siguiente:

$$\text{Fe} ; (4a) \ 000, \ 0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}, \ \frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2}, \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0$$

$$\text{S} ; (8c) \ uuu; \ \frac{1+u}{2}, \ \frac{1-u}{2}, \bar{u}; \ \bar{u}, \ \frac{1}{2} + u, \ \frac{1-u}{2};$$

$$\frac{1-u}{2}, \bar{u}, \ \frac{1+u}{2}; \ \bar{u}\bar{u}\bar{u}; \ \frac{1-u}{2}, \ \frac{1+u}{2}, \ u;$$

$$u, \ \frac{1-u}{2}, \ \frac{1+u}{2}; \ \frac{1+u}{2}, u, \ \frac{1-u}{2}$$

donde:  $u = 0.386$

La fórmula del factor de estructura

$$F_{hkl} = \sum f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)}$$

luego reemplazando las posiciones de los átomos de Fe y S y teniendo en cuenta sus respectivos factores de difusión atómica:

$$F_{hkl} = f_{\text{Fe}} \left[ \frac{\pi_i(h+1)}{1+e} + \frac{\pi_i(h+1)}{e^i} + \frac{\pi_i(h+k)}{e^i} \right] + 2f_s \left[ \cos 2u\pi(h+k+1) + \frac{\pi_i(h+k)}{e^i} \cos 2u\pi(h-k-1) + \frac{\pi_i(k+1)}{e^i} \cos 2u\pi(h-k+1) + \frac{\pi_i(h+1)}{e^i} \cos 2u\pi(h+k-1) \right]$$



T A E L A 5.5

[illegible]



## ESTRUCTURA DE LA BLENDA $Z_n S$

La estructura de la blenda es similar a la del diamante; tiene una red cúbica con cuatro átomos de  $Z_n$  y cuatro de S por celda unidad, con las siguientes posiciones:

$$Z_n : 000, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$$

$$S : \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}, \frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}, \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$$

Reemplazando las posiciones de los átomos de  $Z_n$  y S en la fórmula del factor de estructura y teniendo en cuenta los respectivos factores de difusión atómica, encontramos que :

$$F_{hkl} = \left[ f_{Zn} + f_S \frac{\pi}{2} i^{(h+k+l)} \right] \left[ 1 + \frac{\pi i^{(h+k)}}{e} + \frac{\pi i^{(k+l)}}{e} + \frac{\pi i^{(h+l)}}{e} \right]$$

donde:

$$F_{hkl} = 0$$

hkl mixtas

$$F_{hkl} = 4(f_{Zn} - f_S)$$

hkl no mixtas,  $h+k+l = 4n + 2$

$$F_{hkl} = 4(f_{Zn} + f_S)$$

hkl no mixtas;  $h+k+l = 4n$

$$F_{hkl} = 4(f_{Zn}^2 + f_S^2)^{1/2}$$

hkl no mixtas;  $h+k+l = 4n + 1$

(3, 5, 7...)



T A B L A 5.6

Gal - 1		Calcopirita			Red: Tetragonal				Lugar: Mina Río Seco								
ASTM 9-423		Muestra: Cu Fe S <sub>2</sub>			Grupo Espacial: I4 <sub>2</sub> d-D <sub>2d</sub> <sup>12</sup>				Procedencia: Proporcionado: Minero Perú								
1	2	3	4	5		6		7	8	9	10	11	12	13	14	15	
N° de Línea	2θ	d	hkl	$\frac{5a}{A}$	$\frac{5b}{C}$	$\frac{6a}{a}$	$\frac{6b}{c}$	I(obs)	f <sub>s</sub>	f <sub>Fe</sub>	f <sub>Cu</sub>	/F <sup>2</sup>	H	L - P	I(Calc)	d <sub>ASTM</sub>	I <sub>ASTM</sub>
01	44.3	3.0364	112	-	0.01205	-	10.430	100.0	11.7	20.4	22.2	22968.31	8	11.4850	100.00	3.03	100
02	51.3	2.6446	020	0.0467	-	5.294	-	3.1	10.95	14.3	21.7	3632.90	4	8.2345	5.67	2.63	5
02	51.3	2.6446	004	-	0.01167	-	10.598		10.95	14.3	21.7	5836.96	2	8.2345	4.60	2.63	5
03	75.6	1.8679	220	0.0469	-	5.289	-	19.2	9.4	16.6	18.8	26968.53	4	3.5773	18.28	1.865	40
04	76.2	1.8554	024	-	0.01213	-	10.396	36.0	9.35	16.5	18.7	39913.06	8	3.5276	53.37	1.854	80
05	92.0	1.5915	132	-	0.01248	-	10.168	22.9	8.76	15.25	17.5	26222.25	16	2.7854	55.38	1.591	60
06	93.3	1.5743	116	-	0.01210	-	10.409	15.5	8.7	15.15	17.3	11383.16	8	2.7641	11.93	1.573	20
06	93.3	1.5743	033	-	0.01208	-	10.417		8.7	15.15	17.3	3570.37	8	2.7641	3.95	1.573	20
07	97.9	1.5180	224	-	0.01210	-	10.410	12.4	8.5	14.6	16.95	12731.87	24	2.7280	39.50	1.518	5
08	120.0	1.3219	0.40	0.0469	-	5.289	-	5.4	8.0	13.7	15.4	23409.00	4	3.3333	14.79	1.323	10

## ESTRUCTURA DE LA CALCOPIRITA $\text{CuFeS}_2$

El arreglo que prevalece en la  $\text{CuFeS}_2$  es esencialmente una super red; algunos la definen como tipo  $\Delta$  -  $\text{ZnS}$ .

Este cristal tiene una red tetragonal con cuatro átomos de Cu, cuatro de Fe y cuatro de  $\text{S}_2$  por celda unidad poseídos de la siguiente manera:  $(I \bar{4} 2d - V_d^{12})$  (Wychoff, 1957).

$$\text{Cu: (4a)} \quad 000; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{4}; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \frac{1}{2} 0 \frac{3}{4}$$

$$\text{Fe: (4b)} \quad 00\frac{1}{2}; 0 \frac{1}{2} \frac{3}{4}; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{4}$$

$$\text{S: (8d)} \quad .27, \frac{1}{4} \frac{1}{8}; \bar{.27}, \bar{\frac{1}{4}}, \frac{1}{8}; \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{7}{8}; \bar{\frac{3}{4}}, \bar{\frac{1}{4}}, \frac{7}{8};$$

$$.77, \frac{3}{4}, \frac{5}{8}; \bar{.77}, \bar{\frac{3}{4}}, \frac{5}{8}; \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{8}; \bar{\frac{3}{4}}, \bar{\frac{1}{4}}, \frac{3}{8}$$

Reemplazando las posiciones de los átomos de Cu, Fe y S en la fórmula del factor de estructura y teniendo en cuenta los respectivos factores de difusión atómica encontramos que:

$$\begin{aligned} F_{hkl} = f_{\text{Cu}} & \left[ 1 + e^{i\pi(h+k+l)} + \cos\pi(k + \frac{1}{2}) + \cos\pi(h + \frac{31}{2}) + \right. \\ & \left. + i(\sin\pi(k + \frac{1}{2}) + \sin\pi(h + \frac{31}{2})) \right] + f_{\text{Fe}} \left[ e^{i\pi h} + \right. \\ & \left. + e^{i\pi(h+k)} + \cos\pi(k + \frac{31}{2}) + \cos\pi(h + \frac{k}{4}) + \right. \\ & \left. + i(\sin\pi(k + \frac{31}{2}) + \sin\pi(h + \frac{k}{4})) + 2f_{\text{S}} \left\{ \left[ \cos \frac{\pi}{4} \cos 2\pi \right. \right. \right. \end{aligned}$$

$$(0.27h + \frac{k}{4}) + \cos \frac{5\pi}{4} \cos 2\pi(0.77h + \frac{3k}{4}) +$$

$$+ \cos \frac{\pi}{2} (3h+k) \cos \frac{3\pi}{4} + \cos \frac{\pi}{2} (3h+k) \cos \frac{7\pi}{4} \Bigg]$$

$$+ i \left[ \cos \frac{\pi}{4} \sin 2\pi(0.27h + \frac{k}{4}) + \cos \frac{5\pi}{4} \right.$$

$$\sin 2(0.77h + \frac{3k}{4}) + \cos \frac{\pi}{2} (3h+k) \sin \frac{3\pi}{4} +$$

$$\left. + \cos \frac{\pi}{2} (3h + k) \sin \frac{7\pi}{4} \right] \Bigg\}$$

T A B L A 5.7

Número de Átomos por Celda Unidad

	M	a	C	V	$\rho$	$\rho$ NoV	$P_a$	Z	$\sim Z$
1	Gal- 1.0	5.934	_____	208.908	_____	955.2922	_____	3.9928	4
2	Gal- 2.1	5.929	_____	208.380	7.596	952.8793	239.254	3.9827	4
3	Pir- 1.0	5.415	_____	158.780	5.01	4788.8320	119.975	3.9915	4
4	Pir- 2.1	5.415	_____	158.780	5.01	4788.8320	119.975	3.9915	4
5	Ble- 1.0	5.288	10.407	291.010	4.283	750.33121	183.515	4.0887	4
6	Ble- 2.0	5.399	-----	157.377	4.096	388.0578	97.446	3.9823	4
7	Gal- 1.1	5.397		157.202	4.096	387.6267	97.446	3.9779	4

## CAPITULO VI

### RESULTADOS EXPERIMENTALES POR ESPECTROGRAFIA

6.1. INTRODUCCION. - Se hace el análisis de los siguientes sulfuros:

Galena procedente de Cajamarca (Gal-1).  
Galena procedente de Arequipa (gal-2)  
Galena procedente de Cerro de Pasco (Gal-3)  
Pirita procedente de Ancash (Pir-1)  
Pirita procedente de Ancash (Pir-2)  
Blenda procedente de Cajamarca (Ble-1)  
Blenda procedente de Ancash (Ble-2)  
Blenda procedente de La Oroya (Ble-3)  
Calcopirita procedente de Mina Rio Seco (Cal-1)  
Calcopirita con pirrotita procedente de Mina Rio Seco (Cal-2)

El análisis espectrográfico se lleva a cabo en tres fases  
En la primera se toma el espectro tabla 7.1.  
En la segunda fase se hace el análisis cualitativo tabla 7.2,  
en donde por comparación con un patrón se determina cuales son  
los elementos de impurezas y en que forma estan:

Elemento mayor (em)	mayor del 10%
Elemento menor (eme)	entre 1% y 10%
Trazas (T)	entre 10 pp.m y 1%
Vestigios (V)	menor de 10 p.p.m

En la tercera fase se hace el análisis semicualitativo de im  
purezas en partes por millones (p.p.m.), esto se hace también

por comparación con otras muestras patrones.

6.2. Los resultados obtenidos del espectrograma de las muestras de polvo cristalino (25 mg) se hallan en las siguientes tablas.

6.2.a. Tabla Nº 7.1.- Descripción de columnas.

Columna 1.- Número de muestra.

Columna 2.- Tipo de muestra. Código.

Columna 3.- Intensidad de corriente que deja pasar la muestra por el espectrógrafo.

Columna 4.- Tiempo de exposición (en segundos).

Columna 5.- Número de placa en el espectrograma.

Columna 6.- Observaciones sobre el arco C D.

6.3.b. Tabla Nº 7.2.- Descripción de columnas.

Columna 1.- Número de elemento.

Columna 2.- Símbolo del elemento.

Columna 3.- Número atómico del elemento.

Columnas 4,5 y 6.- Impurezas en las galenas.

Columnas 7 y 8.- Impurezas en piritas

Columnas 9,10 y 11.- Impurezas en blendas.

Columnas 12 y 13.- Impurezas en calcopirita.

6.4.c. Tabla Nº 7.3.- Descripción de columnas

Columna 1.- Número de elementos

Columna 2.- Símbolo de elemento. Entre paréntesis límite de detección aproximado de concentración en arco D.C; (Ahrens-Taylor, 1961).

Columna 3.- Número atómico.

Columna 4.- Peso atómico.

Cantidad de impurezas en partes por mi  
llón (pp.m).

Columna 5,6 y 7.- Para la galena.

Columna 8 y 9.- Para la pirita.

Columnas 10,11 y 12.- Para la blenda.

Columnas 13 y 14.- Para la calcopirita.

T A B L A 7.1

Fuente de excitación : Arco C.D.

Peso: 25 m.g (de la muestra)

$\theta = 603$  (ángulo de la rendija)

1	2	3	4	5	6
Nº	Muestra	I	T	Gape	Observaciones
0	Ref	9.0	30 <sup>1.1</sup>	23	
1	Ble - 4.0	8.6	60 <sup>n</sup>	26	Aureola azul
2	Ble - 4.1	8.6	60 <sup>s</sup>	2	id id con corona naranja
3	Ble - 4.2	8.8	60 <sup>o</sup>	32	Núcleo azul
4	Gal - 1.0	9.4	60 <sup>o</sup>	35	id id claro
5	Gal - 1.1	9.4	60 <sup>o</sup>	38	id id id
6	Gal - 1.2	9.4	60	41	id id id y rosado
7	Ref.	9.0	30	44	
8	Pir - 2.0	8.4	60 <sup>o</sup>	47	Núcleo celeste - verde claro
9	Pir - 2.1	8.4	60 <sup>o</sup>	50	id id
10	Cal - 3.0	8.2	60 <sup>o</sup>	53	id id verdoso
11	Cal - 3.1	8.4	60 <sup>o</sup>	56	id id id



### Resultados espectrográficos cualitativos de impurezas

[illegible]

T A B L A 7.3

Resultados espectrográficos semicuantitativos de impurezas en p.p.m

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Nº	Element	Nº Atóm.	Peso Atómi.	Gal-1	Gal-2	Gal-3	Pir-1	Pir-2	Cal-1	Cal-2	Cal-3	Cal-1	Cal-2
01	Mg(2)	12	24.32	<10	<10	<10	60	1,080	5	5	5	180	180
02	Al(2)	13	26.98	120	20	40	40	2,160	40	300	300	N.D.	N.D.
03	Si(20)	14	28.09	180	540	700	4,000	10,000	20	10,000	4,800	3,250	3,250
04	Ca(2)	20	40.08	<10	<10	<10	<10	<10	7	1,080	540	10	15
05	Ti(10)	22	47.90	N.D.	N.D.	N.D.	60	360	60	60	60	N.D.	N.D.
06	Mn(10)	25	54.94	180	20	180	180	60	60	60	60	15	15
07	Fe(5)	26	55.85	2,160	1,080	540	E.M.	E.M.	3,000	7,000	3,250	E.M.	E.M.
08	Co(10)	27	58.94	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	160	160
09	Ni(5)	28	58.74	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	120	60
10	Cu(0.5)	29	63.54	180	360	1,080	8,500	3,250	7,000	3,000	1,080	E.M.	E.M.
11	Zn(3)	30	65.38	1,080	180	1,080	1,800	3,250	E.M.	E.M.	E.M.	1,080	1,080
12	Ga(3)	31	69.72	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	540	N.D.	N.D.
13	Ge(5)	32	72.60	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1,080	N.D.	N.D.
14	As(100)	33	74.94	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1,080	1,080	N.D.	N.D.
15	Ag(0.5)	47	107.88	7,000	2,160	3,250	20	20	2,160	60	180	20	20
16	Cd(10)	112	112.41	60	60	180	N.D.	N.D.	3,250	3,250	3,250	N.D.	N.D.
17	In(1)	49	114.82	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	5	15	20	N.D.	N.D.
18	Sn(10)	50	118.70	60	<10	<10	N.D.	N.D.	N.D.	180	60	N.D.	N.D.
19	Sb(20)	51	121.76	810	540	1,080	N.D.	N.D.	1,080	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
20	Au(10)	79	197.00	25	N.D.	N.D.	<10	<10	25	25	N.D.	N.D.	N.D.
21	Pb(5)	82	207.24	E.M.	E.M.	E.M.	540	1,080	6,500	540	3,250	120	540
22	Bi(20)	83	209.00	6,500									
				18,375	4990	7080	14,500	21,280	23,207	26,705	19,555	4,855	5,320
				23.1625	99.501	99.292	98.550	97.872	97.6793	97.3229	98.0445	99.5145	99.468



## CAPITULO VII

### INTERPRETACION DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este Capítulo se hace la determinación de impurezas presentes en cada muestra de sulfuro a partir de las experimentaciones de los Capítulos V y VI.

En las tablas siguientes se dan los compuestos con las impurezas más probables. Para esto se han analizado los picos no pertenecientes al cristal y utilizando la tabla 6.3 se ha buscado los compuestos más probables en las tablas internacionales ASTM.

#### DESCRIPCION DE LAS TABLAS

Columna 1.- Número de línea en orden creciente del ángulo  $2\theta$ .

Columna 2.-  $2\theta$  ángulo de barrido del detector.

Columna 3.- Nombre de los minerales a que pertenecen los picos ya sean los sulfuros estudiados, ya sean las impurezas determinadas. A la primera línea de compuesto se coloca la referencia correspondiente en la tabla ASTM.

Debe observarse que la identificación de las sustancias mediante las distancias  $d$  y el ángulo  $2\theta$  con la ayuda de las tablas Internacionales ASTM, es coincidente con el supuesto en todos los parámetros y factores determinados.

Gal - 1			
1	2	3	OBSERVACIONES
Nº línea	20	d	
01	19.0	6.9363	Chalcofanita
02	21.3	6.1946	trazas no identificadas
03	24.9	5.3102	Murdochita (ASTM 7 - 28)
04	28.9	4.5878	Murdochita
05	35.5	3.7551	trazas no identificadas
06	39.1	3.4212	Galena (ASTM 5 - 0592)
07	41.1	3.2613	Murdochita
08	45.4	2.9665	Galena
09	66.15	2.0964	Galena
10	79.5	1.7904	Galena
11	84.1	1.7092	Galena
12	92.1	1.5901	Murdochita
13	101.3	1.4804	Galena
14	114.6	1.3604	Galena
15	119.6	1.3246	Galena

Gal - 2			
1	2	3	OBSERVACIONES
Nº Zinc	20	d	
01	19.0	6.9363	Chalcofanita
02	21.0	6.2820	trazas no identificadas
03	24.9	5.3102	Murdochita (ASTM - 7 - 28)
04	28.9	4.5878	Murdochita
05	35.5	3.7551	trazas no identificadas
06	39.1	3.4212	Galena (ASTM - 5 - 0592)
07	41.1	3,2613	Murdochita, <sup>P</sup> ermenta (ASTM 11 - 387)
08	45.4	2.9665	Galena
09	66.2	2.0964	Galena
10	79.6	1,7384	Galena
11	84.2	1.7076	Galena
12	89.2	1.6304	Murdochita, Pirita (ASTM - 6 - 0710)
13	95.0	1.5528	Murdochita
14	97.0	1.5285	Murdochita
15	101.0	1.4836	Galena
16	114.6	1.3604	Galena
17	119.6	1.3246	Galena

Muestra: PIR - 1

1	2	3	OBSERVACIONES
Número	2g	d	
01	58.9	3.4380	Galena (ASTM 5 - 0592)
02	42.9	3.1300	Pirita (ASTM 6 - 0710)
03	45.2	2.9790	Galena
04	50.1	2.7038	Pirita; Marcasita; Coquelita; Rodonita; Smithsonita; Limonita
05	56.5	2.4226	Pirita; Marcasita (DANA, 1974)
06	62.4	2.2099	Pirita
07	73.5	1.9133	Pirita; Coquelita
08	89.1	1.6519	Pirita; Marcasita
09	94.2	1.5628	Pirita
10	99.3	1.5022	Pirita
11	104.7	1.4479	Pirita
12	118.9	1.3293	Galena; Marcasita

Muestra PIR - 2

1	2	3	
Nº línea	2θ	d	
01	38.9	3.4380	Galena (ASTM 5 - 0592)
02	42.9	3.1306	Pirita (ASTM 6 - 0710)
03	45.2	2.9790	Galena
04	50.1	2.7038	Pirita
05	56.5	2.4226	Pirita; Marcasita (DANA, 1974)
06	62.4	2.2099	Pirita
07	73.5	1.9133	Pirita
08	79.4	1.7922	Galena
09	89.1	1.6319	Pirita; Marcasita
10	94.2	1.5628	Pirita
11	96.3	1.5368	Anglisita (ASTM 5 - 0583)
12	97.0	1.5285	Anglisita
13	99.3	1.5022	Pirita
14	104.7	1.4479	Pirita



Muestra : BLE - 1			
1	2	3	OBSERVACIONES
Nº/linea	20	d	
01	39.0	3.4295	Galena (ASTM 5 - 0592)
02	43.3	3.1030	Blenda (ASTM 5 - 566)
03	45.5	2.9604	Galena
04	50.1	2.7038	Blenda
05	66.1	2.0991	Galena
06	73.8	1.9067	Blenda
07	89.4	1.6276	Blenda
08	115.6	1.3529	Galena
09	116.0	1.3499	Blenda
10	134.8	1.2400	Blenda
11	135.1	1.2387	Vestigio no identificado



Muestra: BLE - 2			
1	2	3	OBSERVACIONES
Nº Zinea	20	d	
01	27.6	4.7994	Treza no determinada
02	39.3	3.4044	Galena (ASTM 5 - 0592)
03	43.4	3.0963	Blenda (ASTM 5 - 566) Magnesiborato;
04	45.6	2.9542	Galena
05	66.3	2.0935	Galena
06	73.9	1.9045	Blenda
07	87.3	1.6585	Mottramita
08	89.5	1.6241	Blenda
09	102.4	1.4690	Mottramita
10	116.0	1.3499	Blenda
11	116.3	1.3477	Mottramita
12	134.7	1.2405	Mottramita
13	135.0	1.2391	Blenda

Muestra CA1 - 1			
1	2	3	OBSERVACIONES
$\frac{\%Zinc}{d}$	20	d	
01	24.0	5.5062	Argentopirita (ASTM 7-347), Sulfato de Cobre y Hierro hidratado (ASTM 18-69)
02	28.0	4.7322	Argentopirita; sulfato de Cobre y fierro hidratado
03	35.0	3.8070	Argentopirita; sulfato de Cobre y fierro hidratado
04	40.0	3.3472	Argentopirita; Cuarzo (ASTM 5 - 0490)
05	44.3	3.0364	Calcopirita (ASTM 9 - 423)
06	51.3	2.6446	Calcopirita
07	68.5	2.0341	Argentopirita; Chalcosita $\beta$
08	75.6	1.8679	Calcopirita
09	76.2	1.8554	Calcopirita
10	92.0	1.5915	Calcopirita
11	93.3	1.5743	Calcopirita
12	97.9	1.5180	Calcopirita
13	120.0	1.3219	Calcopirita



GENERAL ELECTRIC

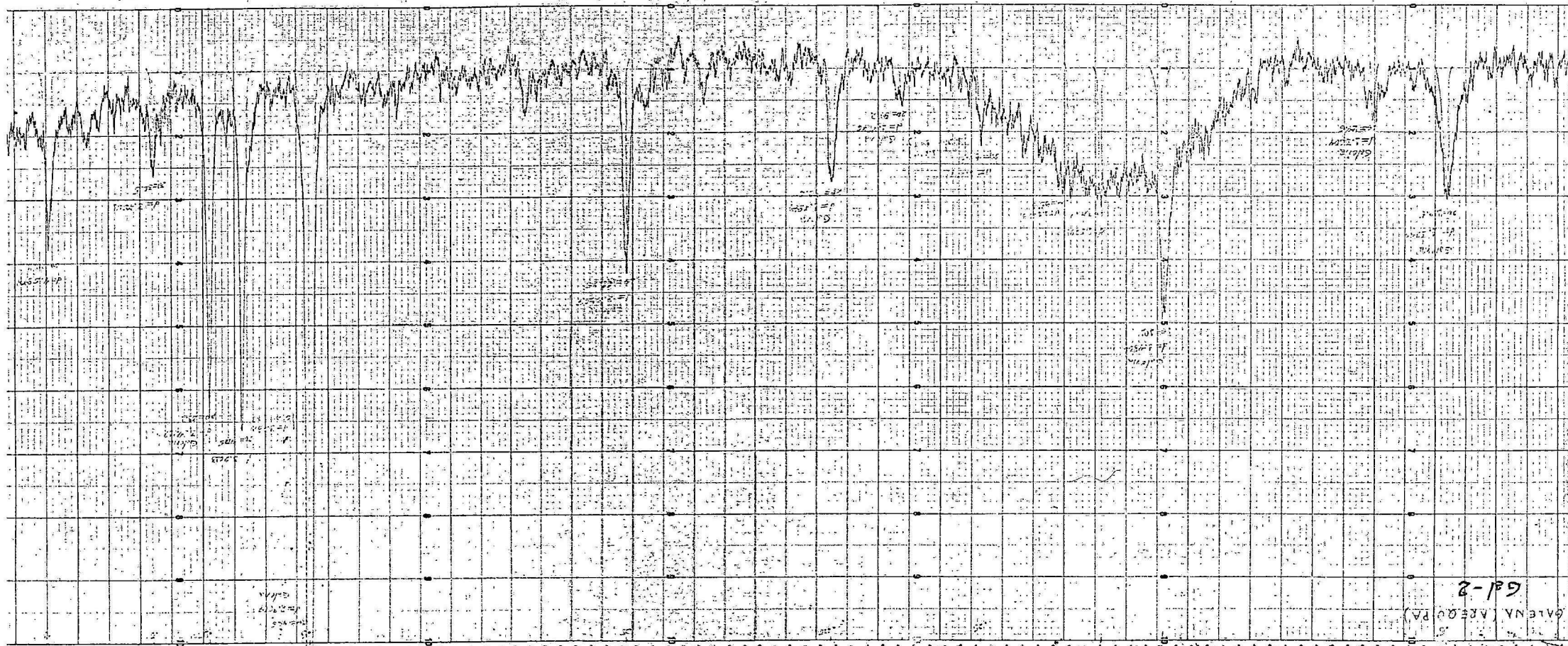
X-RAY DEPT. CATALOG NO. 454744A MADE IN U.S.A.

CHART 12902-N

GENERAL ELECTRIC

X-RAY DEPT. CATALOG NO. 454744A MADE IN U.S.A.

CHART 12902-N



64-2

GOVERNMENT (AEC-PA)









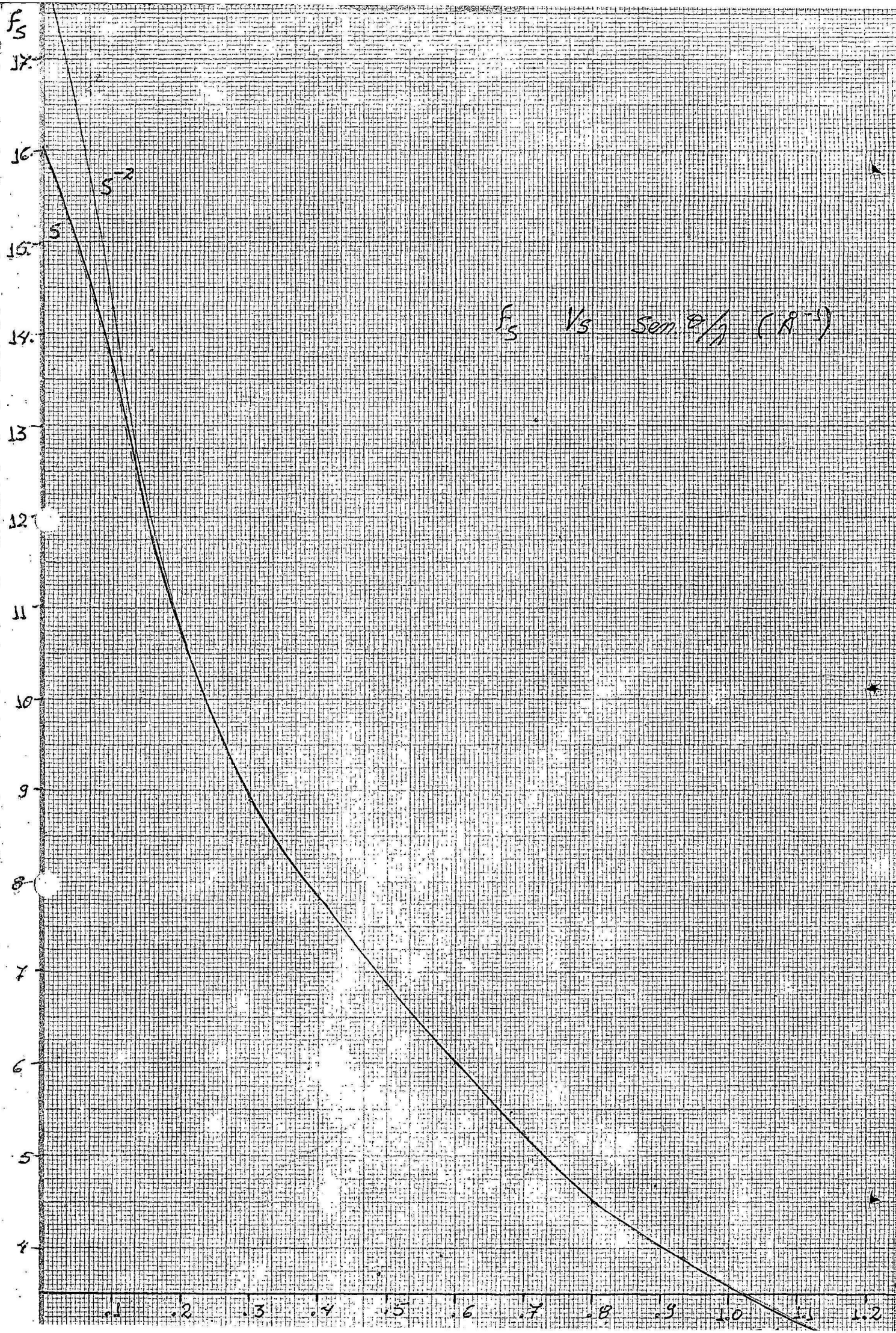














$f_{Fe}$

25

20

15

10

5

$f_{Fe}$  vs.  $\sin \theta / \lambda$  ( $\text{\AA}^{-1}$ )

$\sin \theta / \lambda$  ( $\text{\AA}^{-1}$ )

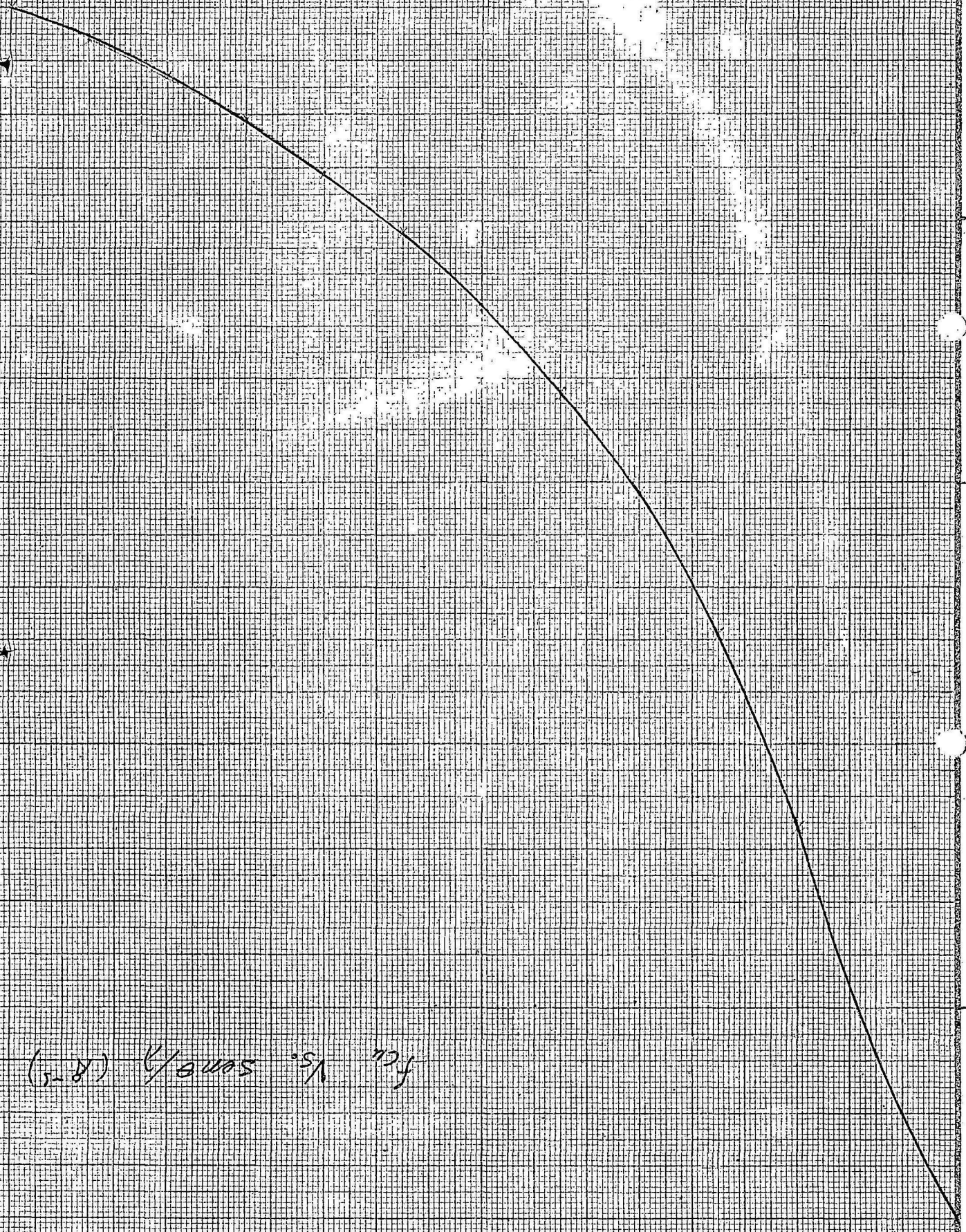




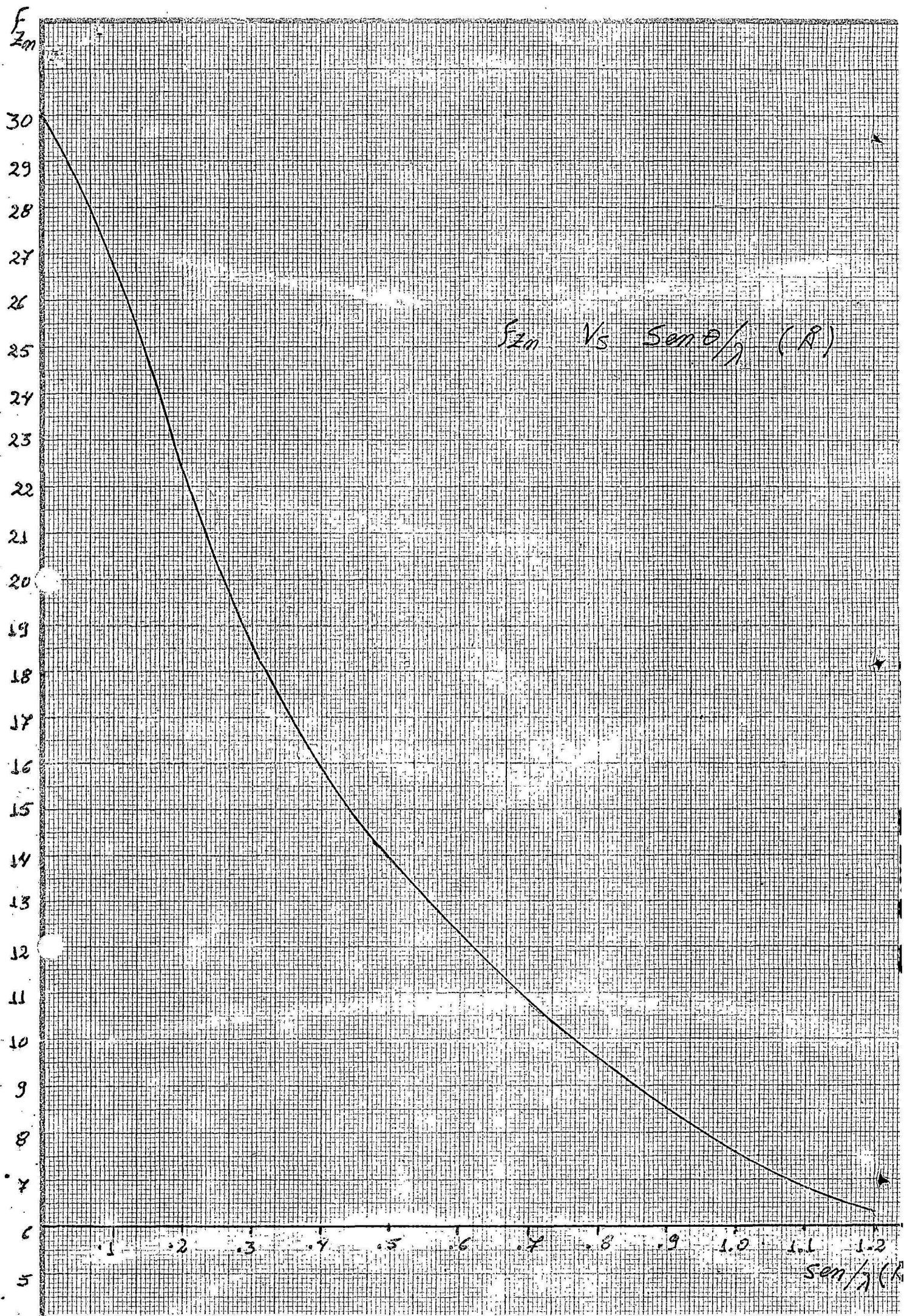
5 4 3 2 1 .1 .2 .3 .4 .5 .6 .7 .8 .9 1.0 1.1 1.2

10 15 20 25 30

$f_{cu}$  Vs.  $\log \theta / \eta$  (8-5)

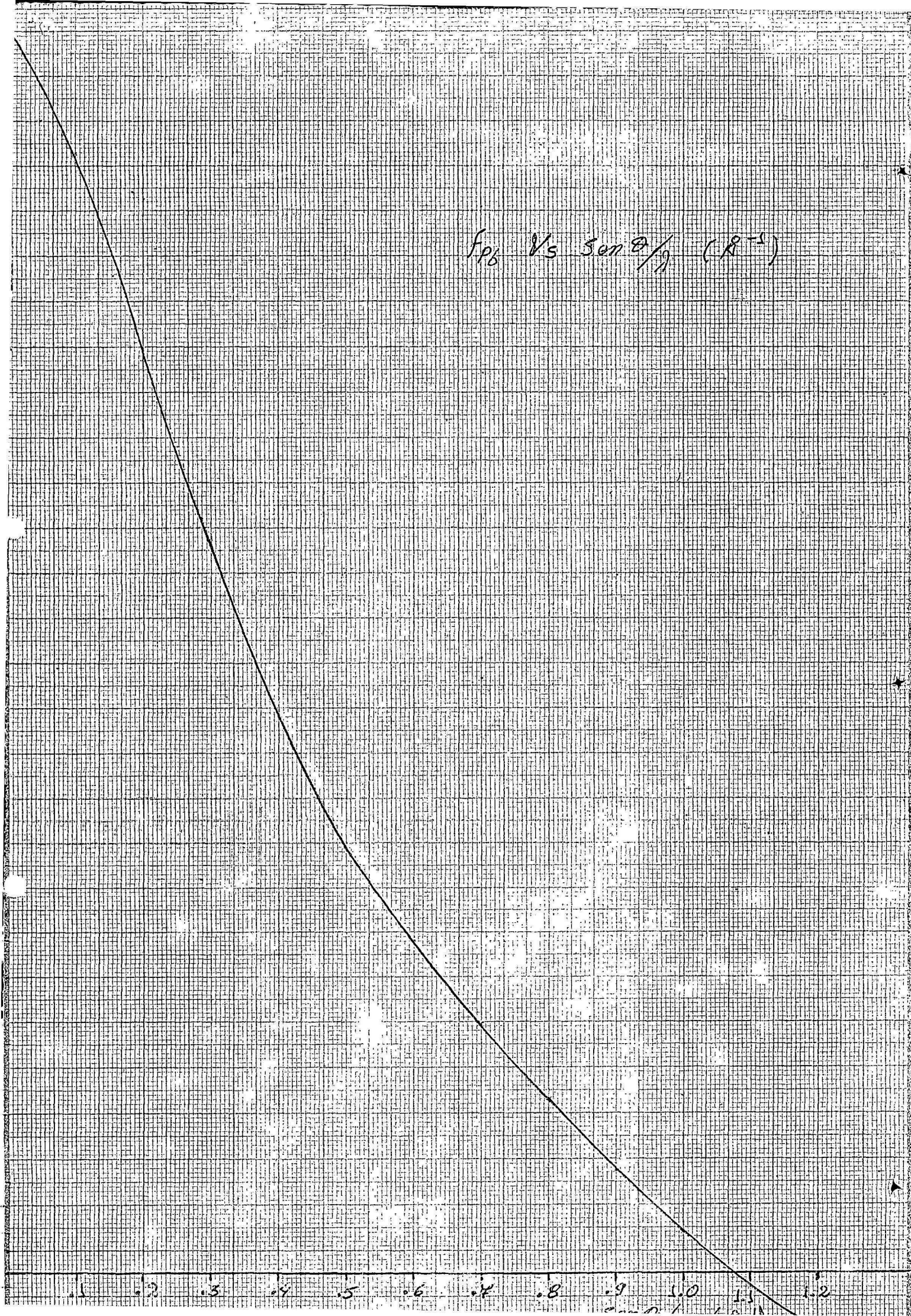








$F_{p6}$  Vs  $\sin \theta / g$  ( $R^{-1}$ )



## C O N C L U S I O N E S

- 1.- Se ha logrado determinar completamente la identificación, la estructura e impurezas de cada sulfuro.
- 2.- El espectro en el registro difractométrico debe estar lo mejor resuelto posible, procurando que el pico de mayor intensidad sea en lo posible del tamaño de la escala mayor del registro.
- 3.- Para un mejor estudio de minerales se deben sacar varios difractogramas de la muestra, donde se deben analizar - cada uno de los picos, principalmente aquellos que no están bien resueltos (para estos picos se le debe tomar el espectro cuantas veces el experimentador crea necesario).
- 4.- Si se quiere hacer una buena determinación de impurezas se hace completamente necesario el empleo del espectrógrafo de emisión atómica. Este equipo detecta los elementos de que está constituido una muestra, mas no determina que compuesto es. Todo lo contrario el difractómetro de Rayos-X.
- 5.- El estudio de la determinación del grupo espacial se puede hacer a partir del indizado y la tabla 8.1 del Barret, 1957.

Las observaciones de las aureolas de arco CD de la tabla 7.1 concuerdan con los minerales en estudios referidos en el apéndice.

Se observa que los minerales tienen sus asociaciones preferidas y que la mayoría de las impurezas están localizadas como imperfecciones ya sea intersticiales o sustiti

tucionales.

Se ha encontrado algunas muestras tales como níquel, cadmio, oro, germanio, galio y bismuto que, aunque presentes en pequeñas cantidades son minerales importantes y sería conveniente su mejor estudio.

- 6.- Siendo la Cordillera Andina la más mineralizada del planeta y el Perú un País minero por excelencia. Se deben hacer estudios de investigación de estas riquezas y su aplicación de acuerdo a nuestra realidad y expectativa.





## APENDICE

### MINERALES EN ESTUDIO

A.- Se estudia en forma detallada cada uno de los compuestos tratados:

#### A.1. GALENA

Sulfuro de Plomo

PbS

Cristalografía\*

Sistema

Isométrico (Hurlbut Jr. 1973)

Clase Hexaquisoctaédrica  $4/m\bar{3}2/m$

SIMETRIA.-  $C, 3A_4, 4A_3, 6A_2, 3P$

FORMA.- La más corriente es el cubo; a veces aparece truncado.

- El octaédro a veces truncados.
- Dodecaedricos, son raros.
- y los triaquisoctaedros.

ESTRUCTURA.- Tipo ClNa, con Pb en lugar de Na y S en lugar de Cl.

GRUPO ESPACIAL.-  $O_h^5 - Fm\bar{3}m$

El símbolo anterior al guión corresponde a la notación de Schoenflies y el posterior a la nueva de Hermann-Mausguin Choy aceptada universalmente por acuerdo internacional.

Se basa en una red de caras centradas y tiene planos de reflexión normales a 100 y 110 y un eje ternario paralelo al eje 111, conjunto que solo es posible en el sistema cúbico (debemos señalar que los ejes del cristal pueden, a veces, elegirse de distinta manera con relación a los elementos de simetría; estas diferentes orientaciones se distinguen una

de otra notación, y de ellas se elige una normal o tipo, que es la que incluyen las tablas de grupos espaciales).

DIMENSION DE LA CELDA UNIDAD.-  $a = 5.936 \text{ \AA}$

PESO DE LA CELDA UNIDAD.-  $z = 4$

LINEAS DE R-X más destacadas (en  $\text{\AA}$ ) con intensidades relativas entre paréntesis; d's:  $3.44 (9), 2.97 (10)$   
 $2.10 (10), 1.780(9)$   
 $1.324(10).$

#### PROPIEDADES FISICAS

EXFOLIACION : Muy perfecta 001  
DUREZA\* (H) : 2.5  
DENSIDAD(G) : 7.4 - 7.6  
BRILLO : Reluciente brillo metálico  
COLOR Y RAYA : Gris Plomo.

COMPOSICION.- Pb 86.6%; S 13.4%. Los análisis dan casi siempre presencia de plata, probablemente como mezcla de minerales de plata, tales como la argentita o tetraedrita. La galena puede contener también pequeñas cantidades de zinc, cadmio, antimonio, arsénico y bismuto. El azufre puede estar sustituido por el selenio y se conoce una serie completa -  $\text{SPb} - \text{SePb}$ .

DIAGNOSTICO.- La galena puede reconocerse fácilmente por su buena exfoliación, gran peso específico, ser blanda y por la raya gris plomo.

#### RECONOCIMIENTO

AZUFRE.- La presencia del azufre puede reconocerse con la

reacción del Hepar (FTD, 1944).

PLOMO.- El plomo se descubre también con facilidad. Calentando el mineral a la llama oxidante se produce una aureola de óxido de plomo. Mezclado con sosa y tratado por el fuego reductor; se obtiene un botón de plomo fundido.

ENSAYO\*\*.- Funde a 800°C, reducido en el carbón vegetal produce glóbulo de plomo con formación de aureolas amarilla a blanca de óxido de plomo. Cuando la galena se calienta rápidamente en la llama oxidante, la aureola es más pesada y consta principalmente de una combinación volátil blanca de óxido de plomo y azufre, que se parece a la aureola de óxido de antimonio. Olor de anhídrido sulfuroso cuando se tuesta sobre carbón vegetal. Al tratarla con ácido nítrico concentrado, se oxida a sulfato de plomo blanco.

ALTERACION.- Por oxidación, la galena se convierte en el sulfato, anglisita y el carbonato cerusita.

\* Ver tabla de dureza

\*\*\* Ver tabla de fusión

YACIMIENTOS.- La galena es un sulfuro muy corriente, que se encuentra en filones asociado con la blenda, pirita, marcasita, calcopirita, cerusita, anglisita, dolomita, calcita, cuarzo, baritina, fluorita y de sulfuro de plata resultando la galena argentífera. Cuando se halla en filones hidrotermales\*, la galena se asocia a menudo con minerales de plata, frecuentemente contienen plata, convirtiéndose, en estos casos, en una mena de este mineral. Una gran parte de la producción de plomo se obtiene como producto secundario de me

nas beneficiadas especialmente por su contenido en plata.

Otro tipo de depósito de galena está asociada a las calizas, ya sea en filones, relleno de espacios libres en la roca o en depósitos de reemplazamiento. Estos depósitos en calizas están acompañados corrientemente por una dolomitización de la roca, y puede carecer de toda relación aparente con rocas ígneas.

La galena se encuentra también en depósitos metamórficos de contacto, en pegmatitas y como diseminaciones en rocas sedimentarias.

#### REGIONES MINERAS DEL PERU

- Casapalca (galena argentífera)
- Chilate (Dpto. de Cajamarca)
- Región de Santa Clara, Vicharayoc (camino de Yauli a Morococha) además de ricas galenas con 60% de plomo y gangas calizas.
- Cerro Verde, La Oroya, etc.

#### REGIONES MINERAS EXTRANJERAS

- Friburgo, Sajonia, Las montañas del Harz; Westphalia y Nassau; Příbram, Bohemia; Cornualles, Derbyshire y Comberland, Inglaterra; mina Sullivan, Columbia Británica, Broken Hill, Australia; Missouri, Kansas, Oklahoma, Illinois, Iowa, Wisconsin y otras regiones de Norte América. Muy abundante y extendida en España, entre las localidades importantes se encuentran Linares, La Carolina, Sierra Almagrera, Papiol, etc.

\* Los filones hidrotermales son los que junto con el cuarzo,

oro, pirita y otros sulfuros la galena fué depositada por soluciones minerales ascendentes que lo contenían.

## A.2. PIRITA

### SULFURO DE HIERRO $\text{FeS}_2$

#### CRISTALOGRAFIA

SISTEMA.- Isométrico.

CLASE.- Diploédrica -  $2/m\bar{3}$

SIMETRIA.- C,  $3A_2$ ,  $4A_3$ , 3P

FORMAS.- Las formas mas corrientes son el cubo, cuyas caras estan normalmente rayadas con estrías, perpendiculares entre sí en caras adyacentes; el piritoedro y el octaedro, además oro, pirita y otros sulfuros la galena fué depositada por hay combinaciones características de estas formas. Existen soluciones minerales ascendentes que lo contenían. maclas de compenetración conocida con el nombre de cruz de hierro con  $[011]$  como eje de macla. También macisa, granular, reniforme, globular y estalactítica.

GRUPO ESPACIAL.-  $\text{Pa}32_1\text{U}_6$  DE HIERRO  $\text{FeS}_2$

DIMENSION DE LA CELDA UNIDAD.-  $a = 5.52 \text{ \AA}$

RESOLUCION DE LA CELDA UNIDAD.-  $z = 4$

LINEAS DE R-X más destacadas (en  $\text{\AA}$ ) con intensidades relativas entre paréntesis; d's:

SIMETRIA.- C,  $3A_2$ ,  $4A_3$ , 3P  
2.70(7), 2.42(6), 2.21(5), 1.917(4), 1.632(10).

FORMAS.- Las formas mas corrientes son el cubo, cuyas caras estan normalmente rayadas con estrías, perpendiculares entre sí en caras adyacentes; el piritoedro y el octaedro, además oro, pirita y otros sulfuros la galena fué depositada por hay combinaciones características de estas formas. Existen soluciones minerales ascendentes que lo contenían. maclas de compenetración conocida con el nombre de cruz de

**ESTRUCTURA.-** La pirita tiene estructura tipo  $\text{ClNa}$  modificada con el Fe ocupando la posición del Na y con grupos  $\text{S}_2$  ocupando la posición del Cl. Las parejas de azufre están unidas según los ejes ternarios y cada pareja de azufres toca a tres átomos de hierro. Cada átomo de hierro está rodeado por seis átomos de azufre. Se observa que solo una pareja de azufres de cada cuatro está a lo largo de un eje ternario dado.

En la pirita la distancia S-S =  $2.10 \text{ \AA}$

### PROPIEDADES FISICAS

**FRACTURA** .- Concoidal

**TENACIDAD** .- Frágil

**DUREZA(H)** .- 6 - 6.5. No es común tanta dureza en un sulfuro.

**DENSIDAD(G)** .- 5.02 esta entre 4.9 y 5.2

**BRILLO** .- Resplandeciente brillo metálico

**COLOR** .- Amarillo latón pálido (amarillo de oro) añilado según los ejes ternarios y cada pareja de azufres toca a tres átomos de hierro. Cada átomo de hierro está rodeado por seis átomos de azufre. Se observa que solo una pareja de azufres de cada cuatro está a lo largo de un eje ternario dado.

**RAYA** .- Verdosa o negra parduzca.

**TRANSPARENCIA** .- Opaco.

**MAGNETISMO** .- Paramagnético.

**COMPOSICION** .- Fe 46.6%; S 53.4%

En la pirita la distancia S-S =  $2.10 \text{ \AA}$

Puede contener pequeñas cantidades de níquel y cobalto.

Algunos análisis dan cantidades considerables de níquel; pue

**FRACTURA** .- Concoidal

de existir una serie completa de soluciones sólidas entre la

**TENACIDAD** .- Frágil

pirita y la Bravoita  $\text{S}_2(\text{Ni}, \text{Fe})$ .

**DUREZA(H)** .- 6 - 6.5. No es común tanta dureza en un

sulfuro.

**DENSIDAD(G)** .- 5.02 esta entre 4.9 y 5.2

**BRILLO** .- Resplandeciente brillo metálico

Frecuentemente con pequeñísimas cantidades de oro, plata y cobre, probablemente como impurezas microscópicas. Variedades suyas son la marcasita ( $\text{FeS}_2$ ) y la pirrotita ( $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$  comúnmente).

DIAGNOSTICO. - Se distingue de la calcopirita por su color pálido y porque no puede ser rayado por el acero; del oro por su fragilidad y dureza y de la marcasita, por su color más intenso y la forma de los cristales.

Funde a 2.5 - 3 formando un glóbulo magnético. Da mucho azufre en el tubo cerrado. Produce anhídrido sulfuroso al calentarlo en el tubo abierto o en ~~carbón vegetal~~, insoluble en ácido clorhídrico. El polvo fino es completamente soluble en ácido nítrico, pero puede separarse azufre si se descompone rápidamente.

#### RECONOCIMIENTO

AZUFRE .- Por la reacción del hepar

HIERRO .- Calentando el mineral con sosa al fuego reductor, da hierro que puede ser atraído por el imán. Una partícula de este hierro comunica a la perla de borax un color amarillo en la llama oxidante y verde en la llama reductora.

ALTERACION. - Este mineral se altera fácilmente con la intemperie pasando a óxido de hierro y luego a hidróxido limonita. En general, sin embargo, es mucho más estable que la marcasita. Son comunes los cristales de limonita pseudomórficos de pirita. Los filones de pirita están normalmente recubiertos



tos por un depósito celular de limonita, denominada gossan o cobertera de hierro.

Las rocas que contienen pirita no pueden utilizarse en arquitectura, puesto que la rápida oxidación de este mineral serviría tanto para desintegrarla como para mancharla con el óxido de hierro producido.

YACIMIENTOS. - La pirita es el mineral más esparcido por todo el globo. Se forma de altas como a bajas temperaturas, pero las mayores son probablemente de altas temperaturas. Aparece como segregación magnética directa y como mineral accesorio en las rocas ígneas.

También en depósitos metamórficos de contacto y en filones hidrotermales. La pirita es un mineral común en las rocas sedimentarias, ya sean de origen primario o secundario. Está asociada con muchos minerales, aunque lo haga especialmente con la calcopirita, la blenda y la galena.

### REGIONES MINERAS

Se encuentran grandes depósitos en Riotinto y en otros lugares de España. También en Portugal, Norte América, en Prince William, Lousa y Pulaski, Virginia, Saint Lawrence, Nueva York, Massachusetts y otros lugares.

Se halla en muchas partes de América Andina.

EMPLEO. - Se le explota no para el hierro, sino los metales con que suele ir unida, V.g. el oro, la plata, el cobre, o para transformarla en sulfato de hierro (caparrosa). Debido





a la gran cantidad de azufre presente, este mineral solo se emplea como mena de hierro en los Países que no disponen de menas de óxidos. Principalmente se utiliza para suministrar azufre para la producción del ácido sulfúrico que es uno de los productos químicos más importantes.

Se ha usado tallado en rosa, para botones. En la tumba de los antiguos peruanos se hallaron placas brillantes de este mineral y se supuso que le servirían de espejo por lo que se le dió el nombre de "espejo de los incas"\*.

Llamose también "Piedra de Arcabus", pues en los primeros tiempos de las armas de fuego se empleó para producir chispas con el eslabón por ser muy dura.

ETIMOLOGIA.- El nombre de pirita se deriva de la palabra griega fuego, en alusión a que al ser golpeado con el eslabón salían tan chispas.

NOTA.- Existe otra pirita de hierro, de fórmula  $FeS_{1-x}$  de color entre amarillo y rojo, que tiene la propiedad de influir sobre la aguja imanada, por lo que se le llama "pirita magnética".

\* Dase a este nombre sobre todo a la obsidiana.

### A.3. BLENDA

#### SULFURO DE ZINC $ZnS$

#### CRISTALOGRAFIA

SISTEMA.- Isométrica.

CLASE.- Hexaquistetraédrica -  $\bar{4}3m$

SIMETRIA.-  $3 A_2, 4 A_3, 6 P$

FORMAS.- Corrientes son el tetraedro, dodecaedro y cubo, pero los cristales frecuentemente son masclas polisintéticas. Se encuentra generalmente en masas exfoliables o granulares. Compacta, botroical, criptocristalina.

ESTRUCTURA.- La estructura de la blenda es similar a la del diamante con la mitad de los átomos del diamante sustituidos por el zinc y la otra mitad por el azufre. Cada átomo de zinc está rodeado por cuatro átomos de azufre y ligados a ellos y a su vez, cada átomo de azufre está ligado a cuatro átomos de zinc.

GRUPO ESPACIAL.-  $F \bar{4}3m$ .

DIMENSION DE LA CELDA UNIDAD.-  $a = 5.41 \text{ \AA}$

PESO DE LA CELDA UNIDAD.-  $z = 4$

LINEAS DE R-X destacadas (en  $\text{\AA}$ ) con intensidades relativas entre paréntesis; d's: 3.12(10), 1.910(8), 1.631(7)  
1.240(4), 1.106(5).

LA FORMA DIMORFA DE ZnS.- La Wurtzita, es hexagonal, 6mm.

#### PROPIEDADES FISICAS

EXPOLIACION.- Dodecaedrica perfecta  $\{011\}$ , pero la blenda de ciertas localidades tiene un grano tan fino que no presenta exfoliación.

DUREZA (H).- 3.5 - 4

DENSIDAD (G).- 3.9 - 4.1

BRILLO.- No metálico y resinoso a submetálico; también ada mantino.

COLOR .- Blanco cuando es puro y verde casi puro.  
Corrientemente amarillo, castaño o negro, oscureciéndose con el aumento de contenido de fierro, también rojo (Rubí de zinc).

TRANSPARENCIA.- Transparente a translúcido.

RAYA.- Blanca a amarillo y castaño.

COMPOSICION.- Zn 67%; S 33% cuando es pura.

Casi siempre contiene Fe S(ZnFe) siendo el contenido máximo de este metal un 36.5%. Se ha comprobado que en presencia de un exceso de hierro, cuanto más elevado es la temperatura de formación, tanto mayor es la cantidad de hierro presente, hasta llegar a los 894°C en que hay 36.5% de SFe en solución sólida. Por tanto, la cantidad de hierro indica la temperatura de formación y la blenda se convierte en un termómetro geológico. El manganeso y el cadmio se hallan normalmente presente aunque en pequeñas cantidades.

DIAGNOSTICO.- La blenda puede reconocerse por su brillo resinoso brillante y su exfoliación perfecta. Las variaciones oscuras (Black Jack) pueden reconocerse por la raya castaño rojizo. El sulfuro de zinc puro es infusible; se hace fusible con el aumento del hierro, aunque también lo hace con dificultad. Calentado sobre el carbón, da olor de anhídrido sulfuroso y con la mezcla reductora presenta aureola de óxido de zinc (que es de color amarillo en caliente y de color blanco en frío) y que no es volátil en la llama de óxida

ción.

YACIMIENTO.- La blenda la mena más importante del zinc, es un mineral muy corriente, se asocia con galena, pirita, marcassita, calcopirita, smithsonita, calcita y dolomita.

#### REGIONES MINERAS DEL PERU

- Cajamarca
- La Oroya, Cerro de Pasco
- Arequipa, etc.

#### REGIONES MINERAS EXTRANJERAS

- Distritos Mineros de Checoslovaquia y Polonia.
- Distritos Mineros del Norte de Inglaterra.
- Australia, Canadá, México y Estados Unidos de Norte América y España.

EMPLEOS.- La mena más importante del zinc que se utiliza para galvanización del hierro, obtención de latón, baterías eléctricas, planchas de zinc, aleaciones, etc.

La blenda es también la fuente más importante del cadmio, indio, galio y germanio.

NOMBRE.- Blenda proviene de la palabra alemana "blenden", - que significa "ofuscar", porque, aunque frecuentemente se parece a la galena no da plomo.

El otro nombre que se le da "es galerita", es del griego y significa "traidor".

#### A.4. CALCOPIRITA

#### SULFURO DE COBRE Y HIERRO Cu Fe S<sub>2</sub>

##### CRISTALOGRAFIA

SISTEMA.- Tetragonal.

CLASE.- Escalenoédrica Tetragonal -  $\bar{4}2m$

SIMETRIA.-  $3A_2, 2P$

FORMA.- Normalmente tetraédrica por la presencia de caras diesfenoidales P {112} dominantes.

ANGULOS.-  $P(112) \wedge P'(1\bar{1}2) = 108^\circ 40'$ ,  $C(001) \wedge$

$Z(011) = 63^\circ 06'$ ,  $C(001) \wedge P(112) =$

$54^\circ 20'$ ,  $C(001) \wedge e(102) = 44^\circ 34'$ .

GRUPO ESPACIAL.-  $I\bar{4}2d - D_{2d}^{12}$

DIMENSIONES DE LA CELDA UNIDAD.-  $a = 5.25 \text{ \AA}$   $c = 10.32 \text{ \AA}$

$a : c = 1 : 1.966$

PESO DE LA CELDA UNIDAD.-  $z = 4$

LINEAS DE R-X mas destacadas (en  $\text{\AA}$ ) con intensidades relativas entre paréntesis; d's:

3.03(10), 1.855(10), 1.586(10), 1.205(8), 1.074(8)

##### PROPIEDADES FISICAS

DUREZA(H).- 3.5 - 4

DENSIDAD(G).- 4.1 - 4.3

BRILLO.- Brillo metálico.

TENACIDAD.- Frágil.

COLOR.- Amarillo de latón (amarillo oro), frecuentemente con pátina bronceada oxidada superficialmente.

RAYA.- Verdosa oscura.

COMPOSICION.- Cu 34.6%, Fe 30.4%, S 35.0%

Los análisis muestran a veces variaciones en los porcentajes debido a mezclas mecánicas de otros sulfuros, especialmente pirita.

DIAGNOSTICO.- Se reconoce por su color amarillo de latón, raya negra verdosa y ser blando. Se distingue de la pirita por ser más blando que el acero y del oro por ser frágil.

Se le llama también "oro loco". Funde a 2 con producción de glóbulo magnético. Tratado el mineral con ácido nítrico, el cobre se disuelve rápidamente dando una solución verde, desprendiendo al mismo tiempo vapores rojizos y de azufre. Añadiendo amoníaco, se obtiene un líquido azul y el hierro precipita en hidróxido férrico de color rojo castaño.

RECONOCIMIENTO.-

AZUFRE.- Por la reacción del hepar.

HIERRO.- El botón metálico obtenido por el fuego reductor es magnético.

COBRE.- Dicho botón tiñe de azul la perla de borax.

DIAGNOSTICO.- Se reconoce por el color amarillo de latón, cuando se trata por la llama oxidante.

YACIMIENTO.- La calcopirita es el mineral de cobre más corriente y una de las fuentes más importantes de este metal. Corrientemente aparece en filones metálicos especialmente del tipo de alta temperatura.

Esta asociado con la pirita, pirrotina, blenda, galena, cuarzo, calcita, dotomita, siderita y diversos minerales de cobre.

Corrientemente es de origen primario y por diversos procesos de alteración derivan de ella muchos minerales de cobre secundarios. Aparece también como un constituyente de las rocas igneas, en las pegmatitas; en depósitos metamórficos de contacto y diseminados en rocas esquistosas. Puede contener oro o plata y convertirse en mena de aquellos metales.

Frecuentemente, en cantidades menores en grandes masas de pirita, transformandolas así en menas de cobre de poca riqueza.

### REGIONES MINERAS

Cornuales, Inglaterra, Falón, Suecia, Schemnitz, Checoslovaquia, Schlaggenvvald, Bohemia, Friedeburgo, Sajonia, Riotinto, España, Africa del Sur, Zambia, Norte América y muchas partes de América Andina tal como Chile.

ALTERACION.- La calcopirita se altera frecuentemente transformándose en malaquita, azurita, covelina, colcosina y cupirina. Las concentraciones de cobre en la zona de enriquecimiento supergénico son frecuentemente el resultado de dicha alteración y emigración del cobre en disolución con deposición subsiguiente.

EMPLEO.- Mena importante de cobre, metal rojo de muchas aplicaciones.

ETIMOLOGIA.- Derivado de una palabra griega que significa la tón y de pirita.

TABLA A.1.

## FRACTURA

CLASES	OBSERVACIONES
Concoidal	Cuando la fractura tiene superficies suaves, lisas, como la cara interior de una concha. Esto se observa corrientemente en sustancias tales como el vidrio y el cuarzo.
Fibrosa o Astillosa	Cuando un mineral se rompe según astillas o fibras.
Ganchuda	Cuando un mineral se rompe según una superficie irregular, dentada, con filos punteagudos.
Desigual o Irregular	Cuando un mineral se rompe según superficies bastas e irregulares.



TABLA A.2.

---

ESCALA DE DUREZA DE MOHS

---

- |    |          |
|----|----------|
| 1  | Talco    |
| 2  | Yeso     |
| 3  | Calcita  |
| 4  | Fluorita |
| 5  | Apatito  |
| 6  | Ortosa   |
| 7  | Cuarzo   |
| 8  | Topacio  |
| 9  | Corindón |
| 10 | Diamante |
-

TABLA A.3.

## TENACIDAD

Nº	CLASES	OBSERVACIONES
1	Fragil	Un mineral que fácilmente se rompe o reduce a polvo.
2	Maleable	Un mineral que puede ser conformado en hojas delgadas por percusión.
3	Sectil	Un mineral que puede cortarse en virutas delgadas con un cuchillo.
4	Ductil	Un mineral al que se le puede estirar en forma de hilo.
5	Flexible	Un mineral que puede ser doblado, pero no recupera su forma original una vez terminada la causa que lo deformaba.
6	Elástico	Un mineral que recobra su forma primitiva al cesar la causa que lo deformaba.

TABLA A.4.

BRILLO: MINERALES NO METÁLICOS

TERMINOS	OBSERVACIONES
Vitroso	Que tiene el reflejo del vidrio. Ejemplos, el cuarzo y la turmalina.
Resinoso	Que tiene el aspecto de la resina. Ejemplos, la blenda y el azufre.
Graso	Que parecen estar cubiertos con una delgada capa de aceite. Ejemplos, el yeso fibroso, la malaquita y la serpentina.
Adamantino	Que tiene un reflejo fuerte y brillante como el del diamante. Ello es debido a un índice de refracción muy alto,  Los minerales transparentes de planos, tales como la cerusita y la anglisita lo <u>pre</u> sentan.
Nacarado	Que tiene el aspecto indiscente de la perla. Se observa por lo general en las <u>super</u> ficies de los minerales paralelas a los planos de exfoliación. Ejemplo, la <u>apofili</u> ta en el plano basal y la superficie de exfoliación del talco.
Sedoso	Como la seda. Resultado de un agregado paralelo de fibras finas. Ejemplos; yeso <u>fi</u> broso, la malaquita y serpentina (crisolito).

TABLA A.5.

## ESCALA DE FUSION

Nº	MINERAL	PTO.DE FUSION APROXIMADO	OBSERVACIONES
1	Estibina	525°C	Funde fácilmente a la llama de una vela.
2	Calcopirita	800°C	Un pequeño fragmento funde fácilmente a la llama de un mechero Bunsen.
3	Granate (Almandino)	1050°C	Infusible a la llama del mechero Bunsen, pero fácilmente fusible a la llama del soplete.
4	Actinolita	1200°C	Una astilla punteaguda funde con poca dificultad en la llama del soplete.
5	Ortosa	1300°C	Las aristas de los fragmentos son redondeadas con dificultad a la llama del soplete.
6	Broncita	1400°C	Prácticamente infusible a la llama del soplete. Solamente se redondean los extremos finos de las astillas.
7	Cuarzo	1710°C	Infusible a la llama del soplete.

## B I B L I O G R A F I A

- L.H. AHRENS y S.D. TAYLOR; Spectro Chemical Analysis - Segunda Edición (1961).
- LEONID V. AZAROFF; Elements Of X-Ray Crystallography - (1968)
- CHARLES S. BARRET; Estructura de los Metales - (1957).
- A. BEEJTIN; Curso de Mineralogía - Tercera Edición (1977).
- F. BROWN; Física de los sólidos - (1967).
- MARTIN J. BUEGER; Cristal-Structure Analysis - (1960)
- C.W. BUNN; Chemical Crystallography - (1945).
- B. Cullity; Element Of X-Ray Diffraction - (1959).
- FTD; Elementos de Geología (con Mineralogía) - (1941).
- JULIO GARRIDO; Los R-X y la Estructura fina de los Metales (1946)
- P. Gay; The Crystalline State - (1972).
- N.B. HANNAY; Química del Estado Sólido - (1971).
- W. Huckel; Química Estructural Inorgánica - t II (1952)
- CORNELIUS S. HURLBUT; Manual de Mineralogía de Dana - (1974)
- W.F. DE JONG; General Crystallography A Brief Compendium - (1959).
- CHARLES KITTEL; Física del Estado Sólido.
- Klockman, Friedrich Ferdinand; Tratado de Mineralogía.
- H. KLUG-L. ALEXANDER; X-Ray. Diffraction Proceduring - (1954)
- LINOS PAULING; Química General - (1967).
- ECHWARD SALISBURY DANA; A Textbook Of Mineralogy.

- A.J.C. WILSON; Mathematical Theory Of X-Ray Powder Diffractometry - (1963).
- WORT y THONSON; Física de los Sólidos.
- Trabajos Técnicos: XIII Convención de Ingenieros de Minas (CIM).  
Arequipa-Perú, 8 al 12 de Setiembre de 1976. (De INGEOMIN).
- Industrial And Engineering Chemistry - Vol. 10 No 9 September 15, 1938.
- Index (Inorganic) To The Powder Diffraction File Astm - (1966)
- X-Ray. Departament Of General Electric - Direction 117D6 B (Manual de Instrucciones).
- WYCHOFF; Cristal Structures - (1957).
- Tablas Internacionales ASTM.

